

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS



**Ciências**  
**ULisboa**

**Técnica de cristalização de silício por zona fundida elétrica**

*“Documento Definitivo”*

**Doutoramento em Energia e Ambiente**

Especialidade de Energia e Desenvolvimento Sustentável

Ivo Manuel Tavares Costa

Tese orientada por:

Professor Doutor Miguel Centeno da Costa Ferreira Brito

Professor Doutor Carlos del Cañizo Nadal

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

2018





UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS



**Ciências  
ULisboa**

**Técnica de cristalização de silício por zona fundida elétrica**

**Doutoramento em Energia e Ambiente**

Especialidade de Energia e Desenvolvimento Sustentável

Ivo Manuel Tavares Costa

Tese orientada por:

Professor Doutor Miguel Centeno da Costa Ferreira Brito

Professor Doutor Carlos del Cañizo Nadal

Júri:

Presidente:

- Doutor João Manuel de Almeida Serra, Professor Catedrático e Presidente do Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Vogais:

- Doutor António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar com Agregação, Departamento de Física da Universidade de Aveiro;
- Doutor Roberto Carlos Marçal Gamboa, Professor Coordenador, Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar do Instituto Politécnico de Leiria;
- Doutor Jorge Augusto Mendes da Maia Alves, Professor Associado com Agregação, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa;
- Doutor Miguel Centeno da Costa Ferreira Brito, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (Orientador)

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

SFRH/BD/60832/2009

2018



*Aos meus pais  
pela vida que me deram.  
À Marinela, Rodrigo e Lira  
por lhe darem sentido.*



## AGRADECIMENTOS

A investigação levada a cabo e apresentada neste documento, foi possível concretizar devido ao apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através da bolsa SFRH/BD/60832/2009 e pelo financiamento do projeto PTDC/CTM-CER/114135/2009.

Neste momento tão esperado, de conclusão deste documento, faltam-me as palavras que consigam, ainda que de forma ligeira, exprimir a minha sensação de dívida profunda de gratidão, ao meu orientador Miguel Brito. O seu papel na concretização deste projeto foi crucial, quer pelo espaço de manobra que me deu na concretização experimental quer pelo apoio para a escrita final da tese, quer pela simples presença e amizade. As palavras não serão capazes de fazer muito mais para agradecer, por isso espero que por ações, seja possível um dia exprimir todo o meu agradecimento. -Obrigado Miguel.

Também não posso deixar de agradecer ao meu coorientador Carlos Cañizo, que me acolheu de forma aberta no seio do seu grupo e disponibilizou o seu saber científico e prático de laboratório, sem nunca deixar de prestar o seu apoio, mesmo em épocas de grande agitação na sua agenda. Estive em Espanha em 4 períodos ao longo de 3 anos e desde o primeiro, sempre senti que regressava a uma família que conhecia.

Tenho, e quero agradecer ao professor Jorge Alves, pela confiança depositada em mim num dia já longínquo, ao ter-me convidado para integrar o grupo de investigação e com isso ter tido a possibilidade de viver a aventura da exploração científica. Esse foi o primeiro impacto. Hoje continuo a agradecer-lhe a amizade, a confiança, o conselho científico e o exemplo de profundo humanismo que encontro nele.

Ao professor Vallêra, pela inspiração permanente, pelo entusiasmo com que embarca na discussão de qualquer assunto sempre com uma perspetiva que enriquece quem com ele interage, e por ter sido a fonte de muitas das ideias que este trabalho explorou.

Ao professor João Serra pela ajuda direta em particular, no desenvolvimento do software de registo de dados elétricos, mas também pela partilha de experiência e conhecimento na área do silício e células solares, e por fazer parte do ambiente saudável em que fui acolhido desde o primeiro dia.

Ao David Pêra, pela presença contínua ao longo do trabalho de laboratório e de escrita, pela partilha de projetos e loucuras criativas. E pelo fluxo constante de informação com que alimentamos informalmente o trabalho mútuo e muito em particular relativamente à exploração do sistema de imagiologia térmica.

Ao Guilherme Gaspar por se ter disposto a ser orientado por mim no seu mestrado, pela ajuda prestada no desenvolvimento do projeto, e pela amizade com que sempre me agraciou.

À Sara Candeias pela generosidade e vivacidade com que se entregou ao trabalho com que me apoiou e em particular na produção de amostras para uma última visita a Espanha, e pela jovialidade genuína com que pintou o laboratório.

Ana Peral, que me acompanhou no trabalho de laboratório, de forma indispensável, no IES em technoetafe e que para além disso contribuiu para a experiência muito agradável que foi trabalhar em Espanha.

Pelo fornecimento de amostras para testar a técnica em diversos materiais, devo agradecer a: Ricardo Luiz Ribeiro e José Tavares Branco pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, pelas amostras de silício aspergido, à STILE pelas amostras de silício sinterizado e a SDSIL pelas amostras SDS.

Também diversos meios de caracterização foram testados e por eles tenho de agradecer a: ITN pelos ensaios e preliminares em PIXE, à Marisa di Sabatino da NTNU e SINTEF pelo trabalho de caracterização com GDMS, ao André Augusto e Tonio Buoaansisi pelas medidas de tensões residuais por birrefringência no infravermelho com clivagem, ao Mário Pó pelo modelo de deslocamentos de origem térmica e à professora Paula Redweik pelo processamento das imagens das amostras por fotogrametria, para mapeamento da topografia das amostras.

Ao Roberto, por ter feito parte da história da exploração desta técnica e por me ter feito sempre sentir mais enriquecido sempre que nos cruzamos.

Ao José Silva, pela sua amizade, pela disponibilidade para boas discussões de carácter científico ou social, pelo seu encorajamento e assistência para a conclusão desse documento.

Ao Killian Lobato pela sua amizade e pelas perspetivas diferentes e frequentemente pragmáticas com que contribui tantas vezes para algumas uteis discussões e em particular pelo acompanhamento na tentativa de conseguir imagens de fotoluminescência.

Ao Ivo Bernardo pelas sugestões e contribuições para a solução final de controlo do sistema de translação, e pelo apoio e informação relativos a soluções de eletrónica digital para os mais diversos fins e projetos paralelos.

Ao Sr. Cunha, e Sr. Machado que tão laboriosamente contribuíram para a construção da estrutura mecânica do equipamento experimental, e com quem tive o prazer de aprender tantas técnicas e truques de oficina de metalomecânica, fresa, torno, soldadura, etc., e que é uma das experiências que mais prezo ter tido.

Fica a faltar agradecer a um conjunto importante de pessoas, que, não tendo contribuído diretamente na realização concreta deste trabalho, foram elementos que contribuíram com a sua presença contínua, motivação, alegria e bom ambiente.

Aos colegas de sala e de Laboratório, Filipa Reis, André Augusto, David Pêra, Pedro Sousa, Mário Pó, Pierre porque apenas quem trabalha em laboratório sabe o que por lá se passa: os desafios, passos atrás, sucessos efémeros e a alegria dos pequenos sucessos, porque conhecemos sempre todas as limitações da solução que encontramos a cada momento.

Aos colegas de sala, Zeus, Pedro Nunes, Diana Neves, Sara Freitas, Raquel Figueiredo, Rita Hogan, João Paulo e alguns que me possa ter esquecido, por terem contribuído para um ambiente que acolhe os bons e os maus momentos de humor ou motivação.

Ao Isaac e ao Rodrigo por me terem permitido partilhar o mesmo teto durante um par de semanas na minha última deslocação a Espanha, e por se terem tornado bons

amigos e tornado mais interessante a minha estadia. Ao Rodrigo ainda agradeço a ajuda a encontrar algumas referências, recorrendo às suas fontes insondáveis.

À Mónica Ribeiro pela permanente disponibilidade enquanto amiga e pela disponibilidade de partilhar o seu espaço de trabalho, alimento e saudável confraternização, tantas vezes ao longo do tempo da escrita deste documento. À Tânia porque tantas vezes este espaço foi em sua casa.

Um percurso desta duração faz-se interagindo com imensas pessoas, e é construído em cima da pessoa que somos, depois de termos lidado com tantas outras. A todos os que me falha o nome por uma razão ou outra, por vezes até, por estarem tão próximos que me esqueço que ali estão, Obrigado.

Por fim, a minha família:

A minha mãe Laura, que respirará de alívio quando ler esta frase entre algumas lágrimas, à minha irmã, Elsa, e sobrinhas, Patrícia e Sofia, por me mostrarem vida para lá do laboratório.

Aos meus sogros 'Melita e Arnaldo, cunhadas, Vera & Victor e 'Sol e sobrinhos, André, David e Nuno por terem "estado lá" durante esta aventura.

Obrigado.

À minha namorada, mulher e companheira de aventura, **Marinela** e aos meus pequenos preciosos, **Rodrigo** e **Lira**, por tornarem este trabalho mais desafiante, e simultaneamente, infinitamente menos importante pelo que foi feito, mas muito mais, pela intenção com que foi feito. Obrigado!

Lisboa, 10 de Dezembro de 2018





## SUMÁRIO

O desenvolvimento das sociedades humanas modernas é demonstradamente acompanhado de um aumento do seu consumo energético. A justa ambição dos povos à qualidade de vida coloca, neste contexto, uma pressão significativa nos recursos naturais do planeta, nomeadamente na capacidade da atmosfera de acomodar o resultado do crescente consumo de combustíveis de origem fóssil, intensivo em emissões de CO<sub>2</sub>, ou mesmo na capacidade de absorção de resíduos provenientes da exploração energética sem colocar em risco os ecossistemas ou as sociedades. A eletrificação progressiva da sociedade coloca grande ênfase nas soluções de produção de energia elétrica com reduzidos impactos. Neste enquadramento, a expansão da produção fotovoltaica destaca-se como potencial solução de futuro. O silício cristalino, sendo presentemente a tecnologia de conversão fotovoltaica mais madura, apresenta espaço para melhorias tecnológicas com elevado potencial de impacto na sua disseminação.

Nesta tese, explora-se uma nova forma de cristalização de silício, potencialmente extensível a qualquer semiconductor, que faz uso, para a fusão no material, do calor de Joule gerado no próprio material numa região linear naturalmente concentrada devido às propriedades físicas material.

O propósito deste trabalho centrou-se em dois pontos principais: (i) O desenvolvimento de um sistema capaz de cristalizar amostras por Zona Fundida Elétrica (ZFE) de forma reprodutível e com capacidade para resistirem à manipulação mecânica necessária para a sujeição a processos diversos de caracterização e à formação de células solares. (ii) A proposta e tentativa de demonstração experimental de um novo fenómeno de segregação elétrica de impurezas na ZFE.

No âmbito do primeiro ponto (i), foi desenvolvido um sistema experimental com vista à formação de zonas fundidas elétricas adaptado para o varrimento de uma amostra por uma ZFE assegurando que a zona fundida apenas contacta silício sólido de forma a conter os riscos de contaminação, entrando assim na categoria dos processos de zona fundida flutuante. A reprodutibilidade do processo inclui o desenvolvimento de um sistema de controlo de velocidade de varrimento em ciclo fechado, comandado por um microcontrolador programável. Para a caracterização da qualidade do material obtido foram aplicadas diversas técnicas, nomeadamente, medição de tensões residuais por birrefringências no infravermelho, medição de densidade de deslocamentos, perfil de espessura e mapeamento de deformação. Uma observação emergente no decorrer dos processos de caracterização foi a inadequabilidade generalizada dos sistemas de caracterização e processamento a amostras que não apresentem superfícies planas. Neste sentido foram produzidas adaptações a diversos métodos de forma a contornar esta dificuldade. Como resultado, foi possível produzir células solares funcionais e obter informação significativa para caracterizar o processo de cristalização por ZFE. Foi ainda aplicado o processo a silício com estrutura material diversa.

Para o segundo ponto (ii) foi definido o conceito e desenvolvido um modelo teórico que pretende estimar a intensidade do efeito de segregação de impurezas no silício

no estado líquido por ação de uma corrente elétrica. Todas as experiências após a consolidação do processo de cristalização por ZFE foram feitas tendo como pano de fundo a tentativa de demonstrar experimentalmente o efeito, desde amostras produzidas com contaminação intencional à observação comparativa do desempenho de dispositivos (células solares) formados a partir de regiões diferentes das amostras. Neste ponto não foram alcançados resultados que demonstrem inequivocamente o efeito não pondo, no entanto, de parte a sua ocorrência.

Palavras chave:

Silício, Cristalização, Zona Flutuante, Zona Fundida Elétrica, Segregação Elétrica.

## ABSTRACT

*The development of modern human societies is accompanied by increased energy consumption. The just ambition of people to a better quality of life, implies, in this context, a significant stress placed upon the planet's natural resources, namely, either the atmosphere's capacity to accommodate the result of an increasing consumption of CO<sub>2</sub> emitting fossil fuels, or the ability to accommodate residues out of the energy exploitation without endangering ecosystems and societies. The progressive electrification of society places strong emphasis in the need for electric energy production solutions of reduce impact. In this context, the expansion of photovoltaic production presents itself as a potential solution for the future energy supply. Crystalline silicon, presently the most mature and widespread photovoltaic technology, has yet ground for developments with high impact on its dissemination potential.*

*This thesis explores a new form of silicon crystallization, with the ability to be extended to other semiconductor materials, which uses Joule's heat locally generated in a linear region naturally concentrated due to the physical properties of the material to promote material fusion.*

*The purpose of this work was centered in two main points: (i) The development of a system capable of sample crystallization by Electric Molten Zone (EMZ) in a reproducible way with enough structural resistance to endure the necessary mechanical manipulation for material characterization and for the successful formation of solar cells. (ii) Proposing and testing a new effect of electric segregation of impurities in the EMZ.*

*Relating to the first topic (i), an experimental setup was developed for the formation of electric molten zones (EMZ) adapted to allow for a sample to be swept by an EMZ while assuring the melt would only contact solid silicon, avoiding contamination and as such being able to be compared to a float zone process. The reproducibility of the process was in part related to the development of a custom closed loop control system mastered by a user programmed microcontroller for the EMZ sweep velocity management. For crystalized material quality characterization, several technics were used, namely, residual stress measurement by infrared birefringence, dislocation density measurement by chemical etching decoration, thickness profiling and buckling mapping. An observation that comes out along the several characterization processes is the generalized unsuitability of standard characterization and processing systems towards non-flat surfaces. In this scope, several adaptations were produced to different methods in order to circumvent this issue. As a result, it became possible to produce functional solar cells and collect significant information to characterize EMZ crystallization process. The process was also applied to silicon with different material structures.*

*As far as the topic (ii) is concerned, the concept of electric segregation of impurities in molten silicon due to applied electric current was defined and a theoretical model to calculate it was proposed. All work subsequent to the consolidation of the EMZ crystallization process aimed at the experimental demonstration of the electric segregation effect, ranging from samples produced with intentional contamination to the comparative performance observation of devices (solar cells) produced from material, from different regions of crystallized samples. Inequivocal results demonstrating the effect were not achieved, but it is not shown not to exist either.*

Keywords:

Silicon, Crystallization, Float Zone, Electric Molten zone, Electric Segregation

# Índice

Agradecimentos.....	v
Sumário .....	ix
Abstract.....	xi
Símbolos (ordem alfabética).....	xvii
Siglas e Acrónimos (ordem alfabética) .....	xxi
Índice de figuras .....	xxiii
1 Introdução .....	1
1.1 Motivação .....	1
1.2 Enquadramento.....	2
1.2.1 Zona Fundida .....	2
1.2.2 Zona flutuante .....	3
1.2.3 Zona Fundida Elétrica .....	3
1.3 Estrutura da tese .....	6
1.3.1 Cristalização com zona fundida elétrica.....	6
1.3.2 Segregação elétrica .....	7
1.3.3 Aplicação a outros materiais .....	8
1.3.4 Células solares em silício cristalizado por ZFE.....	8
2 Desenvolvimento experimental .....	9
2.1 Montagem experimental.....	9
2.2 Procedimento experimental padrão .....	13
2.3 Otimização da montagem e procedimento experimental .....	14
2.3.1 Condicionamento da atmosfera interior .....	14
2.3.2 Otimização dos contactos .....	17
2.3.3 Motorização.....	21
2.4 Caracterização do processo .....	23
2.4.1 Assinatura elétrica da zona fundida .....	23
2.4.2 Largura da zona fundida .....	24
2.4.3 Distribuição da temperatura na amostra .....	27
2.5 Conclusões.....	37
3 Caracterização do material cristalizado .....	39
3.1 Caracterização mecânica.....	39
3.1.1 Estrutura cristalina.....	39
3.1.2 Deformação das amostras .....	40
3.1.3 Tensões residuais .....	48
3.1.4 Densidade de deslocações .....	60

3.2	Caracterização elétrica.....	66
3.2.1	Medida de tempos de vida .....	66
3.2.2	Efeito dos parâmetros de cristalização nos tempos de vida .....	67
3.3	Discussão.....	68
3.4	Conclusões.....	70
4	Segregação elétrica .....	73
4.1	Conceito .....	73
4.2	Modelo.....	73
4.3	Abordagem Experimental.....	75
4.4	Resultados experimentais.....	77
4.4.1	Medidas de resistividade.....	78
4.4.2	Medidas LA-ICPMS.....	78
4.5	Conclusões.....	82
5	Teste de matérias-primas diferentes.....	85
5.1	Substratos sem estrutura cristalina macroscópica.....	85
5.2	Substratos com estrutura cristalina macroscópica.....	91
5.3	Análise comparativa .....	96
5.4	Conclusões.....	98
6	Células fotovoltaicas .....	101
6.1	Processo de formação de células solares .....	101
6.1.1	Procedimento geral .....	101
6.1.2	Técnicas e equipamentos auxiliares .....	103
6.2	Processo adaptado para amostras irregulares .....	111
6.2.1	Preparação de superfícies .....	111
6.2.2	Fotolitografia e Metalização .....	111
6.2.3	Curva IV .....	114
6.2.4	Resposta espectral, Rendimento Quântico Interno/Externo .....	114
6.3	Resultados experimentais.....	115
6.3.1	Taxa de aproveitamento.....	115
6.3.2	Composição do grupo de amostras .....	116
6.3.3	Difusão .....	116
6.3.4	Texturização.....	117
6.3.5	Lift-off .....	118
6.4	Característica IV.....	119
6.4.1	Impacto da remoção dos dedos .....	119
6.4.2	Seleção de amostras para análise .....	120
6.4.3	Impacto do tipo de material .....	121

6.4.4	Velocidade de cristalização.....	122
6.4.5	Velocidade de recozimento.....	123
6.4.6	Posição no campo elétrico .....	124
6.5	Conclusões.....	125
7	Conclusões finais .....	127
	Referencias.....	131





## SÍMBOLOS (ORDEM ALFABÉTICA)

$\alpha$	Ângulo de desalinhamento da amostra no espessometro.
$\alpha_T$	Coeficiente de expansão térmica linear.
$\beta$	Ângulo de rotação do analisador na imagiologia por birrefringência.
$\gamma$	Módulo de Young.
$\delta$	Diferença de fase induzida pela tensão na imagiologia por birrefringência.
$\Delta$	Espaçamento entre sondas devido ao desalinhamento de uma amostra no espessometro.
$\theta_n$	Ângulo isoclínico.
$\lambda_{car}$	Comprimento característico da distribuição de impurezas de carga unitária por segregação eléctrica.
$\mu$	Mobilidade.
$\mu_n$	Mobilidade dos eletrões.
$\mu_p$	Mobilidade dos buracos.
$\rho$	Resistividade eléctrica.
$\rho_{emissor}$	Resistividade do emissor.
$\rho_{Liq}$	Densidade do silício líquido.
$\rho_{Si}$	Densidade do silício cristalino.
$\rho_{Sol}$	Densidade do silício sólido.
$\sigma$	Condutividade eléctrica.
$\sigma_{ij}$	Stress térmico resultante detetado no pixel de coordenadas i,j.
$\sigma_{Liq}$	Condutividade do silício líquido.
$\sigma_{Sol}$	Condutividade do silício sólido.
$\sigma_1$ e $\sigma_2$	Componentes principais da tensão no plano da amostra.
$\sigma_{ext}$	Tensão aplicada.
$\tau_{max}$	Máximo da tensão de corte.
$\tau_{eff}$	Tensão efetiva que atua nas deslocações.
$\phi$	Ângulo de rotação do polarizador na imagiologia por birrefringência.
$\varphi$	Concentração de impurezas de carga unitária.
$A$	Fator de endurecimento por deformação ( <i>strain hardning factor</i> ).
$C$	Coeficiente fotoelástico.
$C_L$	Concentração de soluto na fase líquida.

$C_s$	Concentração de soluto na fase sólida.
$C_0$	Concentração média inicial.
$d$	Diâmetro.
$D$	Coeficiente de difusão.
$e$	Número de Euler.
$E$	Energia associada a determinado processo.
$ E $	Módulo do campo elétrico.
$E_g$	Hiato de energia.
$F$	Magnitude da força aplicada.
$FF$	Fator de forma ( <i>fill factor</i> ).
$h$	Constante de Planck.
$I_0$	Intensidade do sinal proveniente da radiação de fundo na imagiologia por birrefringência.
$I_m$	Intensidade do sinal proveniente efetivamente da birrefringência na imagiologia por birrefringência.
$j_{drift}$	Corrente de <i>drift</i> .
$j_{diff}$	Corrente de difusão.
$J_{sc}$	Densidade de corrente de curto circuito ( <i>short circuit current density</i> ).
$k$	Fator de correção no cálculo da resistividade superficial
$K$	Constante Empírica.
$k_b$	Constante de Boltzman.
$k_0$	Coeficiente de segregação ou de distribuição.
$L$	Comprimento da zona fundida.
$L_n$	Comprimento de difusão dos portadores minoritários.
$M$	Constante Empírica.
$m$	Massa.
$m_n^*$	Massa efectiva de eletrões
$m_p^*$	Massa efetiva de buracos.
$N$	Densidade de deslocações.
$n_i$	Densidade dos portadores de carga intrínsecos.
$N_0$	Densidade de deslocações inicial.
$n_1$ e $n_2$	Índices de refração principais.
$q$	Carga do eletrão.
$R$	Resistência global da amostra.

$r$	Raio de curvatura das extremidades das sondas do espessometro.
$R_s$	Resistência série ( <i>series resistance</i> ).
$R_{sup}$	Resistividade superficial.
$R_{sh}$	Resistência de curto circuito ( <i>shunt resistance</i> ).
$R_{sol}$	Resistência na componente sólida da amostra.
$T$	Temperatura.
$t$	Espessura.
$t_{emissor}$	Espessura do emissor.
$v$	Velocidade de <i>drift</i> .
$V$	Potencial elétrico.
$V_c$	Velocidade de cristalização.
$V_{oc}$	Tensão em circuito aberto ( <i>open circuit voltage</i> ).
$Vol$	Volume.
$v_0$	Velocidade das deslocções.
$W$	Largura da zona fundida.



## SIGLAS E ACRÓNIMOS (ORDEM ALFABÉTICA)

ADU	Unidades analógico-digitais ( <i>Analogic-Digital Units</i> ).
CMZ	Zona fundida em polígono fechado ( <i>Closed Molten Zone</i> ).
CVD	Deposição química a partir de vapor ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).
EMZ	Zona fundida elétrica ( <i>Eléctric Molten Zone</i> ).
GDMS	<i>Glow Discharge Mass Spectrometry</i> .
LA-ICPMS	Espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente a partir de ablação por laser ( <i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> ).
MC Si	Silício multicristalino ( <i>Multi-Crystalline Silicon</i> ).
PECVD	Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> ).
PIXE	Emissão de raios X induzida por partículas ( <i>Particle Induced X-ray Emission</i> ).
PWM	Modulação por largura de pulso ( <i>Pulse Width Modulation</i> ).
RF	Rádio Frequência.
RPM	Rotações por minuto.
SDS	Silício crescido sobre substrato de pó ( <i>Silicon on Sust Substrate</i> ).
SIMS	Espectrometria de massa de iões secundários ( <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> ).
SoG-Si	Silício de grau solar ( <i>Solar Grade Silicon</i> ).
UMG-Si	Silício metalúrgico melhorado ( <i>Upgraded Metallurgic Grade Silicon</i> ).
UV	Ultravioleta.
ZFE	Zona fundida elétrica.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Concentração aproximada de soluto após passagem de uma zona fundida por uma barra de concentração média $C_0$ . [7]	3
Figura 1.2 - Conductividade eléctrica do silício em função da temperatura no estado sólido [19] e condutividade do líquido à temperatura de fusão.	5
Figura 1.3 - Representação gráfica da dependencia da emissividade do silício com a temperatura (esquerda) [20], [21], [22], e da conductividade térmica com a temperatura. [23] (direita).	5
Figura 1.4 – Representação esquemática dos gradientes térmicos, e fluxos radiativos numa fita, pré e pós formação de uma Zona Fundida Elétrica.	6
Figura 2.1 - Esquematisação da base de alumínio e dos furos de passagem para diferentes funções.	9
Figura 2.2 - Detalhe da campânula, modificada para acomodar uma janela com vista ortogonal à amostra.	10
Figura 2.3 - Representação do interior da campânula. A amostra (1) é visível a partir da janela do topo (5) simultaneamente de perfil e facilmente por via de um espelho arrefecido (2). Uma régua de alumínio de altura ajustável (3) permite em conjunto com o espelho (2) também ajustável em ângulo e altura, escudar a janela de observação frontal (6) da radiação proveniente do sistema móvel espelho elíptico-lâmpada (4)	11
Figura 2.4 – Imagem de perfil (concordante com a figura anterior) do interior da campânula.	11
Figura 2.5 - Vista global do sistema experimental “campânula” Legenda: 1-Cilindros pneumáticos para elevação da campânula, 2- Auto transformador para alimentação da lâmpada linear, 3- Divisor ótico (vidro semi-espelhado), 4- Janela de topo, 5- Caudalímetro para os gases de lavagem (árgon e azoto), 6- Travessas de apoio para as barras de segurança, 7- Campânula de bronze, 8- Controlador do motor de translação da lâmpada, 9- Fonte de alimentação CC para a zona fundida, 10- Janela frontal, 11- Base reposicionavel de alumínio, 12- Computador para controlo e registo dos dados eléctricos na zona fundida, 13- Voltímetro, 14- Manómetro de pressão de ar, 15- Controlador de vias para os cilindros pneumáticos, 16- Circuito de água para arrefecimento da campânula e janela frontal, 17- Barras de segurança, 18- Reservatório pneumático, 19- Amplificador pneumático de pressão.	12
Figura 2.6 - Imagem da montagem interior onde são visíveis, a amostra (1), o sistema espelho elíptico lâmpada (2) com translação vertical e os eléctrodos extensos arrefecidos (3).	13
Figura 2.7 - Ilustração das formas de afetação da superfície. No topo, imagem de zona cristalizada afetada por diversas ilhas não cristalizadas a). Ao centro, formações filamentosas brancas de fraca resistência, formadas na vizinhança da zona cristalizada. Em baixo, formações castanhas rígidas nas regiões adjacentes à zona fundida c).	15
Figura 2.8 - Padrão de oxidação de duas amostras cristalizadas a velocidades diferentes: 4 milímetros por minuto (esquerda) e 7,5 milímetros por minuto (direita).	16
Figura 2.9 - Amostra com padrão de oxidação (esquerda) e resultado da simulação do gradiente de cor associado a um gradiente de espessura de óxido de silício, entre 50 e 110 nanómetros [26] (direita).	16

Figura 2.10 - Evolução do método de contacto elétrico e fixação da amostra. _____	18
Figura 2.11 - Amostras após processo de cristalização por zona fundida elétrica: prova de conceito com eletrodo pontual, fotografia final da amostra e representação esquemática do deslocamento da zona fundida (esquerda) e amostra típica após otimização do processo (direita). _____	18
Figura 2.12 - Fotografia do aparato com os eletrodos em destaque, na posição de admissão de amostras de 100 mm (esquerda) e de amostras de 10mm (direita)____	19
Figura 2.13 Sistema de sombreamento com lâminas de cobre para recristalização de amostras de 5x5 cm <sup>2</sup> . _____	19
Figura 2.14- Soluções finais utilizadas no acoplamento entre a amostra e os eletrodos. -a) amostra envolvida pelas placas dissipadoras até à região envolvida pela lâ de grafite; -b) amostra suportada em “pinça” pelas placas dissipadoras fora da região da lâ de grafite. _____	20
Figura 2.15 - Soluções exploradas para o acoplamento entre a amostra e os eletrodos. _____	20
Figura 2.16 (Em cima) A-bloco de transmissão a 90°; B-roda dentada de acoplamento com o cilindro (C); C-cilindro com sulco elicoidal; D-cilindro de transmissão em fole; E-caixa redutora acoplada ao motor; F-veio de transmissão elicoidal do sistema de translação; G-motor com codificador de rotação, dentro de armadura arrefecida a água, em alumínio; H-armadura arrefecida a água, em cobre, para blindagem térmica. (Em baixo à esquerda) aspecto exterior do controlador de translação. 1-Tomadas para termopares para configuração alternativa do modulo de controlo, 2-mostrador de cristal líquido com informação relativa aos parametros do movimento da zona fundida: posição, velocidade instantânea, direção, parametro interno (target) do controlador PID, 3-botoneira auxiliar para funções programaveis, 4-botoneira para controlo da translação, arranque paragem e velocidade do motor. (Em baixo à direita) imagem interna da electronica de controlo. 5-Controlador PID (pololu jrk 21v39). 6- Módulo de leitura de termopares e receção do sinal o sensor de rotação. 7- Sistema de micro-controlador programável arduino uno. 8- Grupo dissipador-ventilador para arrefecimento do microcontrolador. _____	23
Figura 2.17 – A- Série temporal de corrente elétrica (círculos cheios) e tensão (círculos brancos) durante o processo de formação e extinção da zona fundida elétrica (ZFE). B- Dependência da resistência elétrica da amostra com a corrente aplicada (círculos cheios no aquecimento), C- dependência do calor de Joule com a corrente aplicada (círculos cheios no aquecimento) [27]. _____	23
Figura 2.18 - Imagem fotográfica de uma zona fundida elétrica [27]. _____	25
Figura 2.19 – Evolução da dependência da largura da zona fundida com a corrente em função da potência na lâmpada auxiliar (em grande). Corrente crítica de formação da zona fundida em função da potência da lâmpada auxiliar [27]. _____	26
Figura 2.20 – Representação gráfica dos dados experimentais da largura da zona fundida medida opticamente em função da resistência elétrica na amostra [27]. ____	26
Figura 2.21- Esquema experimental utilizado na calibração da câmara de micro-bolómetros para medição de temperaturas em silício cristalino (esquerda). Pormenor da inclusão da junção do termopar tipo S na wafer de silício de referência (direita). (As proporções e distâncias não correspondem à escala da realidade.)_____	28
Figura 2.22 - Exemplo de imagem térmica obtida pela câmara de $\mu$ -bolómetros Gobi640. O círculo a laranja claro representa uma distribuição uniforme de temperatura num disco de silício cristalino. _____	29



Figura 2.23 - Respostas de intensidade radiativa medidas pela câmara de microbolómetros relativas a várias séries de aquecimento de um disco de silício cristalino. \_\_\_\_\_ 30

Figura 2.24 - Curva de calibração para medição de temperatura de silício cristalino para a câmara termográfica Xenics Gobi 640. \_\_\_\_\_ 30

Figura 2.25 – Distribuição da temperatura aparente, estimada para emissividade constante, na amostra em diversas fases do procedimento experimental \_\_\_\_\_ 31

Figura 2.26 – Distribuição da temperatura aparente estimada para emissividade constante, na amostra antes da formação da zona fundida (imagem termográfica em cima e linha azul no gráfico à direita) e depois da formação da zona fundida (imagem termográfica em baixo e linha vermelha no gráfico à direita). \_\_\_\_\_ 32

Figura 2.27 – Esboço da história térmica em duas regiões da amostra: no topo (em cima) e na base (em baixo). Destaque a cinza e branco de regiões sucessivas referentes a momentos específicos do processo experimental. \_\_\_\_\_ 34

Figura 2.28 – Evolução dos parâmetros elétricos medidos no decorrer de dois ensaios (esquerda e direita) com destaque de regiões sucessivas referentes a momentos específicos do processo experimental. Em cima representação da condutância média medida na amostra no decorrer dos ensaios. Em baixo representação da evolução dos valores de corrente (tracejado), tensão (pontilhado), e potência (linha). Destaque para o efeito no calor de Joule, do aumento da potência fornecida pela lâmpada auxiliar ( $\delta 1$ ). \_\_\_\_\_ 36

Figura 3.1 – (Em cima) imagem de uma amostra recristalizada de cima para baixo com destaque para os ângulos das fronteiras de grão em relação à direção de cristalização. (Em baixo) representação da zona recristalizada com regiões destacadas de acordo com os ângulos das fronteiras de grão em relação à direção de cristalização. \_\_\_\_\_ 39

Figura 3.2 - Efeito da constrição à dilatação. Forma original representada por linha preenchida. Forma dilatada representada por linha tracejada. No topo representação das deformações sem constrições. Em baixo representação do efeito da constrição. a) Elemento linear com constrição ao comprimento. b) Elemento de superfície com constrição ao comprimento. \_\_\_\_\_ 41

Figura 3.3 - Modelação de uma superfície plana por segmentos retos (esquerda), Efeito de constrição no comprimento e sujeição a um campo de temperaturas heterogéneo (centro). Representação das flechas de deformação dos vários segmentos (direita). \_\_\_\_\_ 41

Figura 3.4 - Flecha de deformação de um segmento de reta unitário em função da temperatura. Solução aproximação da deformação a um triângulo (linha cheia) e a um arco de circunferência (ponteados e círculos) resolvidos por interpolação e por desenvolvimento de Taylor de 3º ordem. \_\_\_\_\_ 41

Figura 3.5 - Contraste entre perfil de deformação real (linha cinza) e perfil de deformação modelado por segmentos (pontos negros), numa situação de  $\nabla 2T = 0$  (esquerda) e de  $\nabla 2T \neq 0$ . \_\_\_\_\_ 42

Figura 3.6 - Esquerda: a) perfil do corte vertical central, b) posicionamento da zona quente na altura da amostra (topo a vermelho, base a azul), c) perfil de topo dos extremos da amostra (topo a vermelho, base a azul). Direita: Imagem da experiência com visão real de topo (no topo) e imagem frontal refletida. (em baixo). Destaque da aresta do topo (vermelho) e aresta da base da amostra (azul). \_\_\_\_\_ 43

Figura 3.7- (Esquerda) superfície padrão utilizada para calibração do sistema ótico, (direita) amostra com projeção de padrão aleatório para identificação de pontos na superfície.	44
Figura 3.8 - Dados topográficos da amostra. a) Nuvem de pontos de parâmetros de cota, b) destaque da deformação, c) imagem da amostra com o padrão aleatório e d) destaque da curvatura na amostra.	45
Figura 3.9 - Aspeto e perfil da zona cristalizada. À esquerda é apresentada a face exposta à lâmpada com inversão esquerda-direita. À direita é apresentada a face contrária à lâmpada com realce a linha preta do perfil da zona cristalizada na face da lâmpada. Direção de cristalização de cima para baixo.	45
Figura 3.10 - Pormenor da amostra entre as sondas, apoiada pela plataforma de translação da amostra.	46
Figura 3.11 - Representação geométrica do espaçamento entre sondas devido a um ângulo alfa entre normal ao plano da amostra a direção de movimento das sondas.	46
Figura 3.12 - Imagem do aparo de medição de perfis de espessura (esquerda). Esquematização do sistema de medição de perfis de espessura com identificação dos fluxos de sinal e dados (direita).	47
Figura 3.13 -Representação de 5 leituras de perfis numa amostra	47
Figura 3.14 - (Esquerda) Perfil de espessura da amostra com área cristalizada em destaque e sinalização do início e fim da cristalização a tracejado. (Direita) imagem real da amostra cristalizada com destaque da direção de cristalização (cima para baixo). São visíveis as regiões de recuo do capilar fundido.	48
Figura 3.15 - Montagem experimental para medida de tensões residuais por birrefringência.	49
Figura 3.16 – Distribuição da tensão num disco de $D = 28 \text{ mm}$ , $t = 235 \text{ }\mu\text{m}$ usando $C = 1.8 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ em função da força aplicada sobre a horizontal central do disco.	51
Figura 3.17 - Distribuição da tensão ao longo de linha horizontal para diferentes aplicações externas de força.	52
Figura 3.18 – (em cima) Amostra cristalizada utilizando uma velocidade de varrimento de $2 \text{ mm/min}$ . (em baixo) Amostra cristalizada utilizando uma velocidade de varrimento de $4 \text{ mm/min}$ . Os círculos representam as áreas fotografadas para medição de tensões.	53
Figura 3.19 - Mapas de tensões e respetivos histogramas de frequência, normalizados, das amostras cristalizada a, a) $2 \text{ mm/min}$ , b) $4 \text{ mm/min}$ e c) $7.5 \text{ mm/min}$ .	54
Figura 3.20 - Mapa de tensões e respetivos histogramas das amostras com largura de cristalização de: a) $15 \text{ mm}$ , b) $20 \text{ mm}$ , c) $40 \text{ mm}$ , d) $60 \text{ mm}$ .	55
Figura 3.21 – Diagrama ilustrativo de duas da distribuição de tensões esperada ao longo de uma linha na amostra paralela à direção de cristalização.	56
Figura 3.22 – Valores médios, máximos e percentis dos valores absolutos da tensão residual em função da velocidade de cristalização.	57
Figura 3.23 – Valores médios, máximos e percentis dos valores absolutos da tensão residual em função do comprimento da zona fundida.	57
Figura 3.24 – Mapa de birrefringência da amostra pré-corte (esquerda em cima), e pós-corte (esquerda em baixo) e representação gráfica das tensões medidas sobre a linha de corte antes e depois do mesmo.	59

Figura 3.25 – Séries de birrefringência com destaque para as regiões de compressão e distensão, horizontal e vertical.	59
Figura 3.26 – Multiplicação da densidade de deslocções em função da distância à zona fundida, no bordo e no centro da amostra	62
Figura 3.27 – Evolução da densidade de deslocções ao longo da amostra (eixo horizontal corresponde a linha paralela à zona fundida; eixo vertical representa o tempo decorrido a percorrer o espaço indicado).	62
Figura 3.28 – Densidade final de deslocções ao longo de uma linha paralela à zona fundida, depois da fase de cristalização e depois da fase de recozimento (annealing).	63
Figura 3.29 – Evolução da superfície ao longo do processo de etching para revelação de deslocções.	64
Figura 3.30 - Imagem típica para medição local da densidade de deslocções, considerada a área delimitada pela linha fechada. Zona inferior direita fora de foco devido à reduzida profundidade de campo do sistema ótico.	64
Figura 3.31- (À esquerda) imagem de alto detalhe de uma região de bordo de uma amostra, com 9mm de altura por 5mm de largura. (centro e direita) Pormenor do detalhe da imagem. (direita) pormenor dos etch-pits.	65
Figura 3.32 – Densidade média de deslocções nas amostras em função da velocidade de cristalização das mesmas.	66
Figura 3.33 – Distribuição espacial das medições de tempo médio de vida (em □□□□□□□□□□□□□□) de portadores minoritários. (em cima) amostra não cristalizada. (ao centro e em baixo) amostras cristalizadas em iguais condições.	67
Figura 3.34 – Efeito da velocidade de cristalização nos valores médios dos tempos de vida.	67
Figura 3.35 – Efeito da corrente de cristalização no tempo de vida média dos portadores minoritários. Meta-análise de experiências com amostras cristalizadas a velocidades diferentes.	68
Figura 3.36 - Representação gráfica do perfil de espessura de uma amostra na direção de cristalização na região cristalizada com justaposição do perfil de corrente e de tensão elétrica. Destaques: 1- formação da zona fundida, 2- variação da taxa de incremento da corrente elétrica, 3- flutuações do comprimento da zona fundida e 4- extinção da zona fundida.	69
Figura 3.37 – Efeito da velocidade de cristalização nos tempos de vida e densidade de deslocções.	69
Figura 4.1 – Contaminações de titânio: a) circular; b) retangular	76
Figura 4.2 – Esquemas do varrimento da zona fundida em amostras contaminadas. a) ZF parada no centro da circunferência; b) varrimento apenas numa pequena zona e c) degraus, manter a ZF parada 1 min e subir um mm.	77
Figura 4.3 – Medidas de resistência superficial do lado direito e esquerdo de amostras com contaminação uniforme de fósforo.	78
Figura 4.4 – Medidas de concentração (unidades arbitrárias) de Ti, Fe, B e Al numa amostra contaminada com um círculo central, de 5 mm de diâmetro, de Ferro; medidas realizadas em linhas paralelas, sucessivas, com espaçamento equivalente a 2 mm de cristalização. Dados experimentais correspondem a média móvel de 20 pontos experimentais.	79

Figura 4.5 – Medidas de concentração de impurezas (Fe) em unidades arbitrárias, por LA-ICPMS em amostra nas mesmas condições experimentais da figura 4.4. Medidas segundo linhas paralelas à zona fundida (B1- início, B6- final da cristalização). ____	80
Figura 4.6 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra com múltiplo varrimento. Amostra com contaminação retangular de titânio; varrimento a 7,5mm/min (↓↑↓↑). _____	81
Figura 4.7 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra do segundo lote. Contaminação retangular de titânio com varrimento de cima para baixo com 2 mm/min durante 7 min. Corrente cristalização de 17,5 A. _____	81
Figura 4.8 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra com contaminação retangular de titânio com varrimento de cima para baixo a 4mm/min durante 4min com corrente cristalização de 17,5A. _____	82
Figura 5.1 - Efeito da porosidade do silício no menisco da zona fundida. No silício maciço a) o menisco da zona fundida assume a forma de referência. Se o material for poroso b), o menisco aumenta a sua curvatura devido à diferença de densidades. A absorção de parte do líquido pelo material poroso em contacto, agudiza a curvatura do menisco c). _____	86
Figura 5.2 - Amostra típica de SDS antes da cristalização. _____	87
Figura 5.3 – (Esquerda) Placas dissipadoras em “V” devido à espessura da amostra. (Direita) Detalhes de emissão de impurezas durante o processo de cristalização, com descargas elétricas localizadas. _____	87
Figura 5.4 - Fotografias frente (a) e verso (b) de duas amostra SDS (esquerda e direita) após cristalização. _____	88
Figura 5.5 – Imagem ao microscópio da parte de trás da amostra. Seta representa a direção de varrimento da ZF. _____	88
Figura 5.6 – Amostra de SDS com deposição só de um lado após cristalização. a) frente; b) trás. _____	88
Figura 5.7 – Amostra de SDS após duas recristalizações. a) Parte da frente; b) parte de trás. _____	89
Figura 5.8 – Amostra de silício aspergido antes (no topo) e depois de cristalizado (3 amostras diferentes, 1, 2 e 3). Esquerda, parte da frente; Direita, parte de trás. ____	90
Figura 5.9 – Vista de cima da experiência em que se tentaram soldar duas amostras colocando-as lado a lado. _____	90
Figura 5.10 – À esquerda, imagem do resultado da cristalização da amostra pó de silício sinterizado com direção de cristalização indicada pela seta. À direita detalhe da zona final de cristalização com alguns cristais colunares bem visíveis. _____	91
Figura 5.11 – a) “Pedra” de poli-silício de onde se cortam as “fatias” de silício; b) fatia de poli-silício. _____	92
Figura 5.12 – Fatia de poli-silício com 700 µm após polimento e após tentativa de cristalização: a) superfície oposta à lâmpada; b) superfície diretamente iluminada. _____	93
Figura 5.13 – Peça de fatia de poli-silício, antes a), e depois b), do polimento químico. _____	93
Figura 5.14 – Amostra de poli-silício após cristalização. a) fotografia da amostra, b) pormenor ao microscópio. _____	94

Figura 5.15 – Fotografias de amostras cristalizadas em substratos de silício cristalino quasi-mono para diferentes velocidades de cristalização. Em todas as amostras a cristalização foi feita de baixo para cima. _____	95
Figura 5.16 – Detalhes das fotografias na figura 5.15, com amostras cristalizadas em substrato quasi-mono. (a)- 15 mm/min, (b)- 7,5 mm/min, (c)- 4 mm/min. _____	96
Figura 5.17 -Variação da corrente de cristalização com a espessura das amostras, para o conjunto de materiais testados. _____	97
Figura 5.18 – Variação da corrente necessária para cristalizar com a resistividade. _____	97
Figura 5.19 – Variação do tempo de vida com a cristalização em diferentes materiais. _____	98
Figura 6.1 - Sequência de passos do processo de formação de células. _____	101
Figura 6.2 Esquematização dos elementos principais de um forno tubular de quartzo, com destaque para os 3 elementos de aquecimento com controlo independente, e para a linha de abastecimento de gases no formato de a) forno de oxidação e de b) forno de dopagem de fósforo. _____	106
Figura 6.3 Representação dos passos do processo de fotolitografia para duas vias possíveis: aditiva e subtrativa. _____	108
Figura 6.4 Esquema da disposição dos principais sistemas envolvidos na evaporadora de filmes metálicos. _____	110
Figura 6.5 Esquematização dos principais sistemas associados ao reator PECVD para a deposição da camada de SiNx:H. _____	111
Figura 6.6 -(Em cima à esquerda) imagem real do ponto de fixação de amostras do equipamento de “Spin Coating”. (Em cima à direita) representação da peça de adaptação para amostras irregulares em latex. (Em baixo) a) Fixação de amostras planas (1) ao suporte de rotação (3) através de sucção vedada pela junta toroidal (2). b) As amostras irregulares não permitem uma boa vedação em toda a extensão da junta toroidal. c) A utilização da peça de adaptação (4) reduz a região de contacto com a amostra permitindo a vedação junto da amostra e da junta toroidal. _____	112
Figura 6.7 -Esquematização do sistema de ajuste da máscara à amostra. (Cima) No espaço entre as duas películas plásticas (1) espaçadas pelo anel de sucção de ar (2), estão colocadas a máscara (3) e a amostra (4). (Baixo) Quando o ar é sugado do espaço intermédio, as películas terão ajustado a máscara à amostra. _____	113
Figura 6.8 - Detalhe a sequência de sensibilização na fotolitografia em forma adaptada. a)- Colocação da amostra sobre o filme plástico tencionado. b)- Colocação da máscara sobre a amostra. c)- Colocação do anel de sucção em redor da amostra. d)- Cobrimento do conjunto anel-amostra-máscara com película tencionada. e)- Ajuste da máscara à amostra por esmagamento entre películas por ação da pressão atmosférica. f)- Colocação do conjunto para sensibilização do verniz. _____	113
Figura 6.9 -(Esquerda) Imagem da máscara para os contactos frontais em folha de alumínio. (Direita) Esquematização da máscara com identificação das dimensões (zonas cinzentas representam máscara opaca). _____	113
Figura 6.10 – Perda relativa de potência relativa a sombreamento, resistência do emissor e resistência dos contactos, calculada para os seguintes parâmetros: Comprimento dos dedos 13 mm, resistência de superfície no emissor- 27,2 $\Omega$ /square, resistividade dos contactos 3 $\mu\Omega$ .cm (resistência típica de pastas de prata [57]), largura dos dedos 50 $\mu$ m, espessura dos dedos $\sim$ 1 $\mu$ m. Adaptado de (PVEducation [58]). _____	114

Figura 6.11 - Representação gráfica da resistência superficial dos emissores em função da posição das amostras na barquinha de difusão. Referência visual da disposição das amostras na barquinha. _____	117
Figura 6.12 - a) imagem SEM de uma região com diversos grãos cristalinos com as fronteiras destacadas a tracejado. b) pormenor da fronteira entre dois grãos sendo o da esquerda um grão de plano cristalográfico {100}. _____	118
Figura 6.13 - A) aspeto da célula durante o processo de lift-off. B) Detalhe de um dedo após lift-off onde é visível o excedente metálico que não se soltou. C) Exemplo de dedo interrompido após o processo de lift-off. D) Detalhe de manchas formadas sobre os contactos e sobre o silício, proveniente do verniz. _____	119
Figura 6.14 - Efeito na resistência série e no FF da remoção dos contactos nas amostras de controlo e nas cristalizadas. _____	120
Figura 6.15 – representação gráfica dos parâmetros indicadores da magnitude das resistências parasitas $R_{sh}$ e $R_s$ com destaque (bolas vazias) para as células que apresentam o $FF < 26,5\%$ . _____	121
Figura 6.16 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com material de base das amostras _____	122
Figura 6.17 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células em função da velocidade de recristalização do material de base das amostras. _____	123
Figura 6.18 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com a velocidade de recozimento do material de base das amostras. _____	124
Figura 6.19 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com a posição do material no campo elétrico durante a recristalização (média, desvio padrão, máximo e mínimo). _____	125

# 1 INTRODUÇÃO

---

## 1.1 MOTIVAÇÃO

A revolução industrial do século XIX, alterou de forma determinante a forma da humanidade se relacionar com a natureza. A explosão demográfica com origem na mesma época, veio consolidar uma escalada sem precedentes, no consumo energético global, sustentada, quase exclusivamente, nos recursos fósseis.

A aproximação do final do século XX, foi tornando evidente, alguns dos impactos da exploração e utilização intensiva destes recursos. A poluição atmosférica com os seus impactos na saúde e bem-estar das populações e ecossistemas é uma primeira consequência óbvia. Mas, as alterações climáticas associadas ao cúmulo de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera, resultantes da queima de combustíveis fósseis, veio tornar gritante a necessidade de soluções alternativas e sustentáveis para o abastecimento de energia. No decurso da história industrial, observou-se também uma progressiva eletrificação da sociedade, sendo esta uma forma de energia nobre, que conta com um vasto campo de aplicações e de conhecimento acumulado e que intervém em praticamente todos os sectores da atividade humana, inclusivamente na mobilidade [1].

Face a este cenário, justifica-se a procura constante de soluções tecnológicas que contribuam para o aumento da produção de eletricidade a partir de fontes renováveis tendo em vista a eventual supressão do recurso a fontes fósseis de energia. É aqui que se salienta a conversão direta da energia solar em energia elétrica, conhecida como fotovoltaica e em particular a tecnologia apoiada no silício cristalino.

O silício cristalino representa a tecnologia de fabrico de células fotovoltaicas, mais disseminada em todo mundo [2] [3]. Contribui para esta realidade, a maturidade do seu estado de desenvolvimento, em forte medida herdada da investigação e desenvolvida com vista à indústria dos circuitos integrados e pela pressão da exploração espacial, que contribuíram ao longo dos anos para a disponibilização de silício cristalino de grande qualidade, produzido a uma escala industrial.

O crescimento da indústria fotovoltaica, não é, no entanto, compatível, com a dependência dos excedentes e uma outra indústria [4]. A agravar esta limitação, o nível de exigência de pureza cristalográfica requerido pela indústria de circuitos integrados, apesar de permitir eficiências de conversão elevadas, está acima das necessidades estritas para a formação de células solares fotovoltaicas funcionais.

O conflito verificado no acesso ao recurso (silício cristalino), com a expansão da procura, deu origem ao arranque da produção industrial de silício cristalino destinado à utilização pela indústria fotovoltaica. Esta resposta é o resultado de compromisso entre a necessidade de um material de elevada qualidade, e a necessidade de um material de custo reduzido.

É no espírito desta procura que se desenvolve o trabalho aqui apresentado, a exploração de um método de recristalização, que com um reduzido custo energético, face às alternativas convencionais, permita a obtenção de material de boa qualidade cristalográfica para a aplicação fotovoltaica.

Na técnica aqui explorada, o reduzido custo energético está associado ao facto de resultar num material com a forma final adequada para a formação de células, evitando a necessidade de corte de um lingote, com o consequente desperdício de material associado ao processo, bem como, por as regiões de alta temperatura serem limitada e espacialmente confinadas pela natureza física do processo.

## **1.2 ENQUADRAMENTO**

### **1.2.1 Zona Fundida**

O processo de refinamento de um sólido por zona fundida, terá sido usado pela primeira vez, por J.D. Bernal num cristal de Bismuto [5] e eventualmente redescoberto e desenvolvido por W.G. Pfann [6] inicialmente aplicado para a obtenção de materiais de elevada pureza, em particular, cristais de Germânio para a produção de transístores. Durante os anos 1950s foi ainda aplicado aos mais diversos materiais por diferentes investigadores [7], contribuindo para elevar os níveis de pureza de materiais em várias ordens de grandeza.

O método de zona fundida tira proveito do facto de que num sistema binário soluto-solvente, a concentração de soluto na fase sólida, durante a solidificação, diferir da concentração na fase líquida.

O parâmetro útil para o entendimento deste efeito é o coeficiente de segregação  $k_0$  inicialmente denominado por Pfann de coeficiente de distribuição. O seu valor de equilíbrio pode ser obtido dos diagramas de fase, sendo definidos pela razão  $C_S/C_L$  em que, a uma temperatura de coexistência de fase líquida e sólida,  $C_S$  representa a concentração de soluto na componente solidificada e  $C_L$  o seu equivalente na componente líquida da mistura.

De uma forma geral, se tivermos como ponto de partida a fase líquida de uma mistura, e a solidificação se iniciar num extremo A e avançar até ao final no extremo B, então, dependendo de o valor de  $k_0 < 1$  ou  $k_0 > 1$ , teremos uma concentração de soluto maior no final (B), para o primeiro caso, porque o soluto tem preferência por se manter combinado com o solvente na fase sólida, ou maior no início (A), para o segundo caso devido à preferência do soluto pela combinação com o solvente na fase sólida. Uma forma de tirar partido destas características é fazendo uma zona fundida de dimensões limitadas deslocar-se ao longo da mistura sólida.

No caso concreto do silício, que se pretende de elevada pureza, os solutos, são impurezas nele encontradas já em concentrações abaixo do 1%, e todas as de principal preocupação, pelo balanço entre a sua abundância e o seu impacto negativo, apresentam um coeficiente de segregação  $k_0 < 1$ . Isto significa que uma zona fundida que varra o silício sólido, tende a recolher as impurezas da zona inicial, até atingir a saturação da zona fundida, e transportá-las até ao final do varrimento, terminando numa região de maior concentração, como ilustrado na figura 1.1.



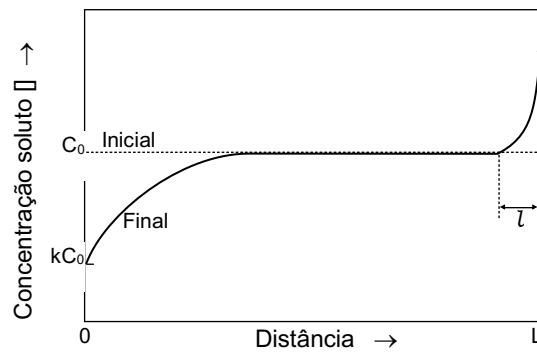


Figura 1.1 – Concentração aproximada de soluto após passagem de uma zona fundida por uma barra de concentração média  $C_0$ . [7]

O método da zona fundida pode ser implementado de diversas formas e em diferentes materiais. Regra geral trata-se de condicionar a aplicação de calor localmente na região fundida, e eventualmente forçar a extração de calor nas regiões adjacentes que se pretendem sólidas. As formas de consegui-lo, variam desde a aplicação de plasma [8], radiação focada coerente [9] ou incoerente [10] [11], calor de Joule por correntes induzidas [12], bombardeamento por feixe de elétrons [13], fonte de calor linear [14] [15] ou qualquer outra forma capaz de fornecer calor ao material localmente, ou de condicionar o gradiente de temperatura.

### 1.2.2 Zona flutuante

Alguns materiais, devido à sua elevada reatividade na fase líquida, ou por serem bons solventes, não podem contactar cadinhos ou qualquer material de suporte para serem sujeitos a uma fusão de zona, sem comprometer a possibilidade da sua purificação. Face a esta dificuldade, foram concebidas técnicas de zona fundida, sem cadinhos. Essas técnicas conhecidas como zona flutuante (*float zone*, em inglês) são soluções desenvolvidas com o intuito de que o material fundido não contacte outro que não o seu próprio em fase sólida. O método foi descrito pela primeira vez em 1953 [16], que fixou o seu nome e semeou o desenvolvimento de novos trabalhos com esse cunho.

Na sua primeira apresentação, a técnica foi aplicada em silício e recorria à sustentação da zona fundida pela tensão superficial do líquido entre duas secções sólidas, cilíndricas e concêntricas; ainda hoje é usada na produção de silício de elevado grau de pureza.

Outras aplicações do conceito utilizam fitas em lugar de cilindros, e é criada a região fundida com radiação laser [17], ou com radiação não coerente focada [11, 10], podendo o líquido estender-se até ao bordo da fita, ou terminar um pouco antes, deixando uma pequena moldura sólida a envolver a região varrida. As fitas podem apresentar, ou não, estrutura cristalina prévia desde que sejam mecanicamente autossustentáveis.

### 1.2.3 Zona Fundida Elétrica

Uma zona fundida para ser formada requer a aplicação local de calor. O calor de Joule gerado no interior do material quando aplicada uma corrente elétrica apresenta uma

evidente vantagem em termos de custo energético, face a outros modos de transferência de calor, que se sujeitam a perdas na transferência para o material.

A aparente inconveniência na utilização do calor de Joule como fonte principal de calor para a formação de uma zona fundida, é meramente circunstancial e deve-se à experiência com os materiais condutores metálicos, cuja resistência elétrica aumenta com sua temperatura. Nestes casos, quando se sujeita um metal a uma diferença de potencial elétrico, a corrente elétrica percorre o caminho que menor resistência lhe apresenta, tipicamente o mais direto e curto, porém o calor de Joule libertado atua como um mecanismo de retroação negativa fazendo elevar a resistência elétrica do circuito levando a corrente a distribuir-se por uma região mais alargada onde, a extensão do circuito percorrido é compensada pela menor resistividade fruto da temperatura menor [18].

Nos semicondutores, a relação de dependência entre resistividade e temperatura é inversa. A resistividade nos materiais depende da mobilidade dos portadores de carga ( $\mu_n$  e  $\mu_p$  na equação) e da densidade dos mesmos ( $n_i$ ), ambos dependentes da temperatura. Nos semicondutores intrínsecos, pode-se escrever a relação da condutividade elétrica  $\sigma$  e da resistividade elétrica  $\rho$  com as variáveis dependentes da temperatura com a equação 1.1.

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho(T)} = n_i(T) q [(\mu_n(T) + \mu_p(T))] \quad \text{Eq.1.1}$$

onde  $q$  representa a carga fundamental,  $n_i$  a densidade de portadores de carga intrínsecos e,  $\mu_n$  e  $\mu_p$  a mobilidade de elétrons e buracos. A densidade de portadores, que é um dos elementos que determinam a dependência da temperatura pode ser expressa pela equação 1.2.

$$n_i(T) = 2 \left[ \frac{2\pi k_b T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} (m_n^* m_p^*)^{\frac{3}{4}} e^{\frac{-E_g}{2k_b T}} \quad \text{Eq.1.2}$$

onde  $k_b$  representa a constante de Boltzman,  $h$  a constante de Planck,  $E_g$  o valor do hiato de energia,  $m_n^*$  e  $m_p^*$  a massa efetiva de elétrons e buracos respetivamente. Numa gama de temperaturas elevadas a mobilidade é dominada pela dispersão pela rede (*lattice scattering*) e a mobilidade dos portadores, apresenta uma dependência da temperatura em  $T^{-\frac{2}{3}}$ . Nesta situação resulta de Eq 1.1 e Eq. 1.2 que a condutividade varia com a temperatura de acordo com a equação 1.3.

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho(T)} \propto e^{-\frac{E_g}{2k_b T}} \quad \text{Eq.1.3}$$

No silício em particular, o aumento de temperatura é acompanhado de uma redução de resistividade desde a temperatura ambiente até as altas temperaturas, quer na forma intrínseca, quer para os níveis de dopagem habitualmente usados na indústria fotovoltaica.

Como resultado, a passagem de uma corrente elétrica pelo silício está sujeita a um mecanismo de retroação positiva conducente à concentração das linhas de corrente, que se traduz no aumento da densidade de corrente elétrica.

A figura 1.2 ilustra a evolução da condutividade do silício com a temperatura, salientando o salto associado à transição de fase, que a eleva num fator maior que 30x, o que significa que a progressiva concentração da corrente, acompanhada do consequente aumento local de temperatura, prossegue até se atingir a temperatura de fusão; nesse momento, a corrente que passa em toda a largura da região que atingiu essa temperatura, pode passar a ser conduzida por um capilar fundido, pelo menos, 30 vezes mais estreito.

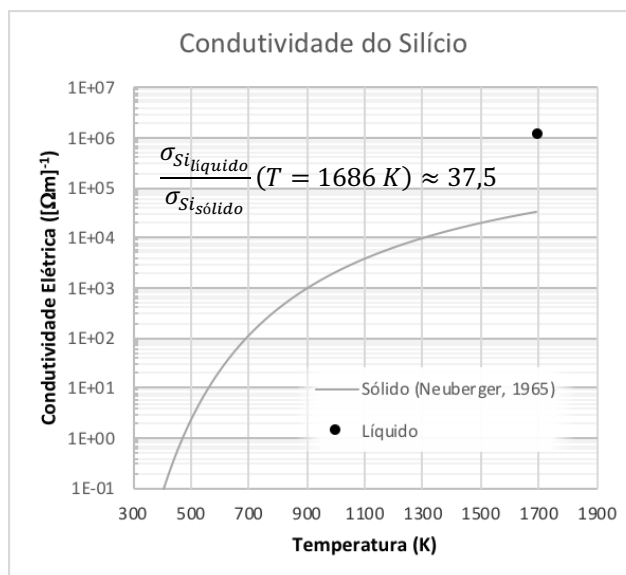


Figura 1.2 - Condutividade eléctrica do silício em função da temperatura no estado sólido [19] e condutividade do líquido à temperatura de fusão.

Este fenómeno de colapso da corrente para um estreito capilar fundido e a sua manutenção, são coadjuvados por outras propriedades físicas do silício, nomeadamente a dependência térmica da emissividade e da condutividade térmica (representados na figura 1.3). O silício reduz a sua emissividade com o aumento da temperatura sofrendo ainda uma redução de um fator de 2.3x com a transição para o estado líquido. A condutividade térmica também se reduz, passando de  $156\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à temperatura ambiente para  $22\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à temperatura de fusão.

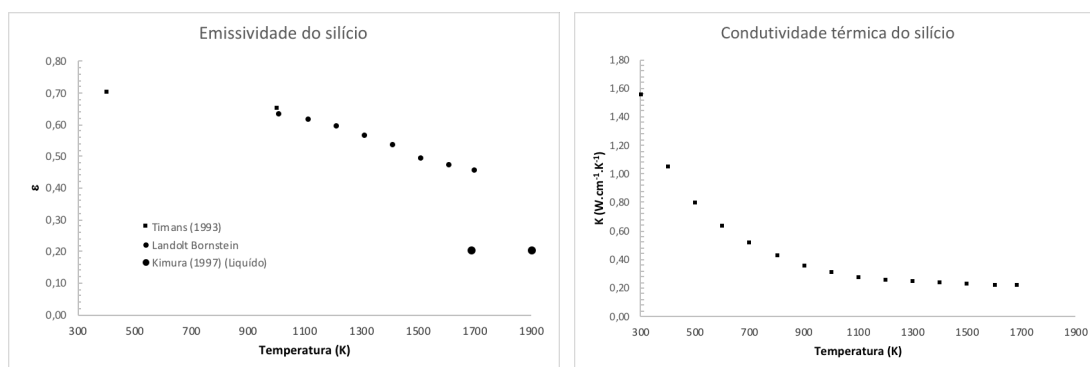
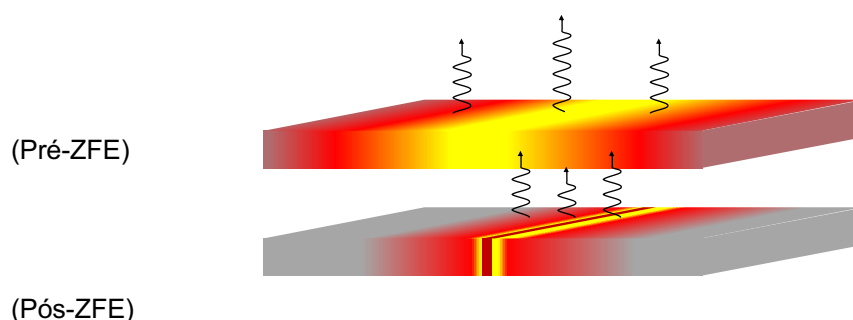


Figura 1.3 - Representação gráfica da dependência da emissividade do silício com a temperatura (esquerda) [20], [21], [22], e da condutividade térmica com a temperatura. [23] (direita).

As consequências da formação de uma zona fundida elétrica (ZFE) passam pela redução da necessidade energética para a manutenção de tal zona, quer por se reduzir a área a alta temperatura (temperatura de fusão) e consequentemente a zona de interface para a troca de calor com o exterior, quer por se reduzir para metade a perda de calor pelo processo dominante de transferência de calor (radiação) reforçado pela redução da condutividade térmica com o aumento da temperatura, como ilustrado na figura 1.4.



*Figura 1.4 – Representação esquemática dos gradientes térmicos, e fluxos radiativos numa fita, pré e pós formação de uma Zona Fundida Elétrica.*

Tudo isto contribui para que o regime de coexistência de uma zona fundida se apresente como um estado energeticamente menos exigente que o estado imediatamente anterior à formação da zona fundida, o que o define com um estado metastável. Este comportamento é possível num regime em controlo de corrente.

É de considerar que, com as devidas precauções, se se assegurar que a zona fundida elétrica termina em contacto com o próprio silício, a mesma pode ser utilizada num processo com as características de uma zona fundida flutuante que garante a ausência de contaminação por um contentor de material diferente do fundido.

## 1.3 ESTRUTURA DA TESE

### 1.3.1 Cristalização com zona fundida elétrica

A utilização de uma ZFE na cristalização de silício para aplicação fotovoltaica deve garantir os pressupostos de uma zona flutuante para evitar a contaminação por contacto do fundido com material estranho. Uma opção a ser feita é a forma final do material cristalizado. Há vantagem que o material seja cristalizado na forma de fita para evitar o desperdício associado ao corte, e a natureza dos fenómenos físicos na ZFE é também favorecida por esta forma.

Para efetivamente haver cristalização sobre uma fita, há que assegurar duas condições: a capacidade de formar a ZFE e o deslocamento da ZFE sobre a extensão da fita.

Para a formação da ZFE é necessário dispor de uma fonte de corrente regulável que idealmente teria capacidade ilimitada de gerar a diferença de potencial necessária

para garantir a passagem de corrente selecionada. Na prática estamos condicionados pela não existência de fontes ideais de corrente, o que limita a tensão máxima aplicável à fita de silício, que poderá não ser suficiente para gerar o calor necessário para levar o sistema a transitar para o estado metastável em que a ZFE existe. Esta limitação pode ser ultrapassada fornecendo calor à fita a partir de uma fonte externa ao circuito elétrico.

Para o varrimento, há que assegurar o deslocamento da ZFE numa direção ortogonal à da corrente elétrica. Isso pode ser feito (i) deslocando os pontos de injeção de corrente na fita (elétrodos) ou por (ii) condicionamento do gradiente térmico na fita.

A injeção localizada de corrente tem a vantagem de favorecer a formação da ZFE por promover a concentração das linhas de corrente no ponto de injeção. Por outro lado, dificulta a tarefa de impedir que a ZFE entre em contacto com o próprio ponto de injeção, o que compromete a definição da zona fundida. O movimento dos pontos de injeção apresenta a dificuldade de garantir a continuidade do circuito elétrico de forma a que a progressão da ZFE se possa proceder de uma forma suave sem flutuações na distribuição de temperaturas.

A modelação do gradiente térmico pode ser feita por fornecimento local de calor, por extração local ou por uma mistura das duas. Nesta situação subentende-se um contacto elétrico extenso capaz de fornecer corrente ao longo de uma região mais ou menos abrangente e a concentração de corrente é termicamente imposta. Nesta configuração, a modelação do gradiente por adição de calor localizado apresenta-se como candidato ideal, por ser capaz, simultaneamente, de resolver o problema da formação da zona fundida a partir de uma fonte de corrente real, em oposição a uma fonte ideal.

No trabalho explorado neste documento foi utilizada uma solução de formação de uma ZFE em fitas de silício com contactos extensos recorrendo a uma lâmpada linear de halogénio montada sobre um espelho elíptico móvel, para modelar o gradiente térmico e promover o deslocamento da zona fundida, e que simultaneamente fornece o pré-aquecimento necessário para superar a limitação de tensão máxima da fonte de corrente utilizada. O **capítulo 2** discute com detalhe a montagem e procedimentos experimentais desenvolvidos e o **capítulo 3** apresenta a caracterização do material após a cristalização pelo método da zona fundida elétrica, quer na sua componente mecânica quer elétrica, com referência, sempre que possível, com os parâmetros da cristalização.

### **1.3.2 Segregação elétrica**

A existência de campos elétricos na ZFE, associados à presença de uma diferença de potencial contínua, pode contribuir para a segregação de impurezas longitudinalmente, à semelhança do que se observa em soluções eletrolíticas sujeitas a um campo elétrico. Este fenómeno, nunca antes descrito, difere da segregação de impurezas devido à coexistência do estado sólido e líquido a uma determinada temperatura, traduzindo-s, antes, num gradiente de concentração de impurezas ao longo da direção da corrente. A descrição e observação deste fenómeno é um dos objetivos deste trabalho. O **capítulo 4** discute a ordem de grandeza do possível efeito e descreve o esforço de o observar experimentalmente.

### 1.3.3 Aplicação a outros materiais

A cristalização por ZFE apresenta-se como uma forma com potencial interesse para atribuir cristalinidade a formas de silício amorfo ou nano- ou micro-cristalino. Por se tratar de um método de zona fundida flutuante, a técnica apresenta o potencial de reduzir a concentração de impurezas na zona cristalizada e/ou a possibilidade de unir amostras ao produzir uma zona fundida em contacto com ambas. A existência destas possibilidades reforça o interesse na exploração da técnica de cristalização.

Neste trabalho faz-se uma primeira abordagem à cristalização por ZFE, de algumas formas de silício capazes de se sustentarem em forma de fita, numa perspetiva de identificar os desafios apresentados com vista a futura exploração dedicada aos materiais específicos a que se pretenda aplicar a técnica. A exploração da aplicação de ZFE para cristalização de outros materiais é descrita no **capítulo 5**.

### 1.3.4 Células solares em silício cristalizado por ZFE

Uma vez que o enquadramento geral deste trabalho é a contribuição para o desenvolvimento de soluções sustentáveis de produção de energia, em particular a tecnologia fotovoltaica, é natural que se coloque a questão sobre a viabilidade de produção de células fotovoltaicas com o material cristalizado por ZFE.

Neste trabalho procurou-se transpor a aplicação de um método de formação de células fotovoltaicas em silício cristalino tipo p, para fitas recristalizadas por ZFE. Os objetivos passam por identificar a viabilidade e as dificuldades associadas à formação de células num material diferente das convencionais *wafers* de silício cristalino cortadas a partir de um bloco, e utilizar o método como ferramenta de caracterização para a deteção do efeito de segregação elétrica apresentado anteriormente. Em última análise, a formação de uma célula fotovoltaica, apresenta-se como derradeiro teste ao material produzido e os parâmetros de desempenho estão sempre associados ao material de substrato.

No **capítulo 6** discute-se em detalhe os desafios apresentados, e as soluções encontradas para a adaptação do processo de formação de células fotovoltaicas seguido.

A tese encerra com o **capítulo 7** onde se discutem as principais conclusões do trabalho e se apontam caminhos futuros, salientando as oportunidades e desafios para aplicações do conceito da zona fundida elétrica à indústria fotovoltaica.

## 2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 MONTAGEM EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do trabalho experimental foi baseado na montagem experimental anteriormente descrita em por I. Costa, 2008 [24]. Originalmente a montagem experimental fora desenvolvida para estudar o estabelecimento de uma zona fundida elétrica. Neste trabalho foi modificada para explorar o deslocamento da zona fundida elétrica ao longo das amostras.

Trata-se de um sistema experimental desenvolvido com uma perspectiva de polivalência tendo como requisitos: permitir fazer ensaios em atmosfera controlada; a existência de pontos de entrada e saída de água para arrefecimento no interior da câmara; disponibilidade de elétrodos arrefecidos capazes de conduzir correntes elevadas; flexibilidade na resposta à necessidade de passagens de cabos de dados e de controlo e acesso visual ao interior.

Da resposta a estes requisitos resulta num sistema constituído por:

- i. uma base em alumínio maciço, reposicionável, com furações para a passagem de dois elétrodos refrigerados para corrente elevada, dois pontos para entrada e saída de água para arrefecimento no interior da câmara e um ponto para passagens diversas que, na configuração atual, assegura a transmissão de sinal e alimentação do motor e, entrada e saída de gases para controlo da atmosfera (conforme ilustrado na figura 2.1);
- ii. um cilindro de bronze (doravante denominado 'campânula') de aproximadamente 60 kg com o topo selado e uma junta tórica na base que se fecha sobre a base de alumínio, delimitando e selando a atmosfera na área de ensaio com recurso ao peso e, quando necessário, apoiado por um sistema pneumático.

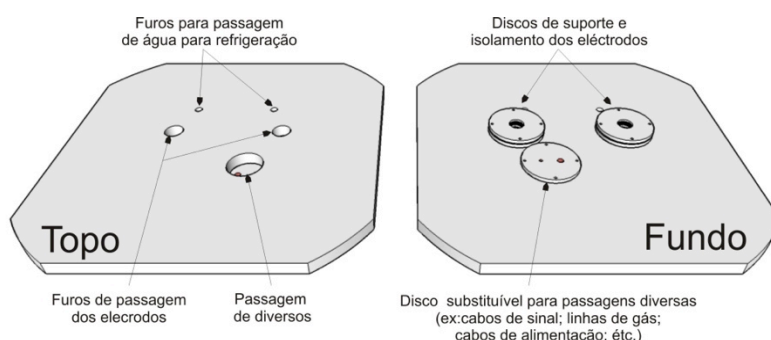
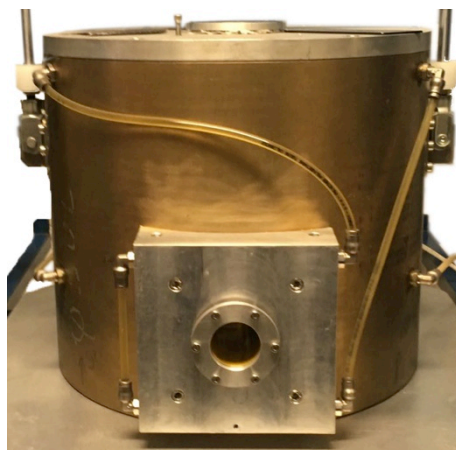


Figura 2.1 - Esquematização da base de alumínio e dos furos de passagem para diferentes funções.

No decurso deste trabalho, a campânula foi intervencionada para dispor de uma janela que permitisse um ponto de observação normal à amostra, sem recurso a espelhos, para permitir fazer uma leitura termográfica. O resultado dessa intervenção está ilustrado na Figura 2.2.



*Figura 2.2 - Detalhe da campânula, modificada para acomodar uma janela com vista ortogonal à amostra.*

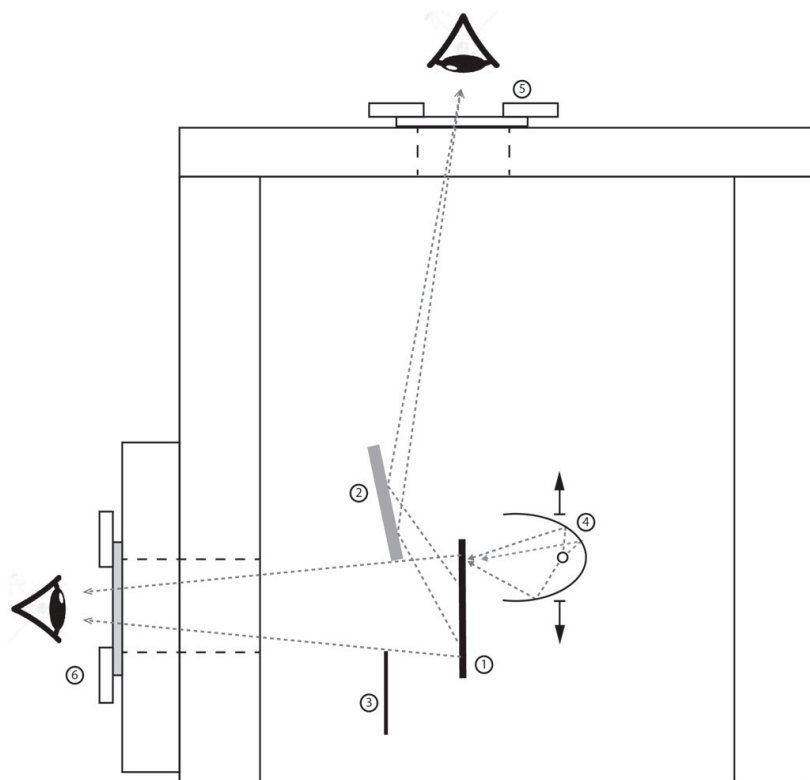
O desempenho do ponto de observação direta fica dependente de uma intervenção no interior, para limitar o campo de visão estritamente à superfície da amostra, evitando que a iluminação posterior proveniente do sistema de lâmpada-espelho elíptico atinjam a janela, prejudicando a boa observação da amostra e alterando a leitura termográfica.

A solução utilizada faz uso de um espelho plano para a observação indireta a partir da janela do topo, assim como de uma lâmina de alumínio para sombreamento, ambos apoiados em duas varas roscada permitindo o ajuste da sua posição na vertical e o ajuste do ângulo, para o caso do espelho. Os detalhes estão ilustrados nas figuras 2.3 e 2.4.

O sistema completo, apresentado na figura 2.5, é operacionalizado numa estrutura que permite manter a base a uma altura conveniente para trabalho e que incorpora dois cilindros pneumáticos para elevação da campânula e, opcionalmente, para aplicação de força de fecho. O sistema pneumático é reforçado com um duplicador de pressão que visa compensar a pressão da rede que foi reduzida no decorrer do trabalho.

A figura 2.6 apresenta os detalhes da montagem interior incluindo o porta-amostras, os elétrodos para injeção de corrente e o espelho elíptico para controlo térmico.





*Figura 2.3 - Representação do interior da campânula. A amostra (1) é visível a partir da janela do topo (5) simultaneamente de perfil e facilmente por via de um espelho arrefecido (2). Uma régua de alumínio de altura ajustável (3) permite em conjunto com o espelho (2) também ajustável em ângulo e altura, escudar a janela de observação frontal (6) da radiação proveniente do sistema móvel espelho elíptico-lâmpada (4)*



*Figura 2.4 – Imagem de perfil (concordante com a figura anterior) do interior da campânula.*

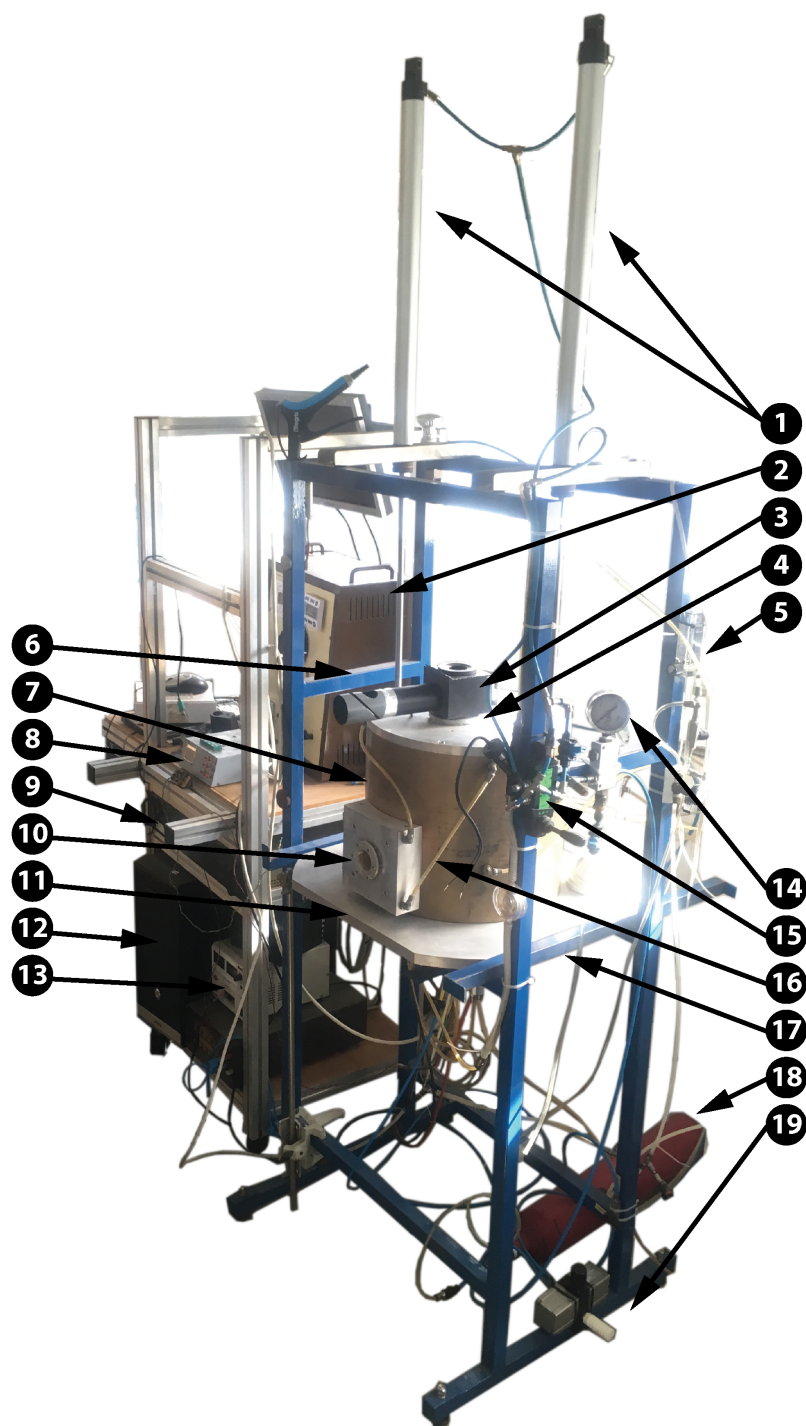
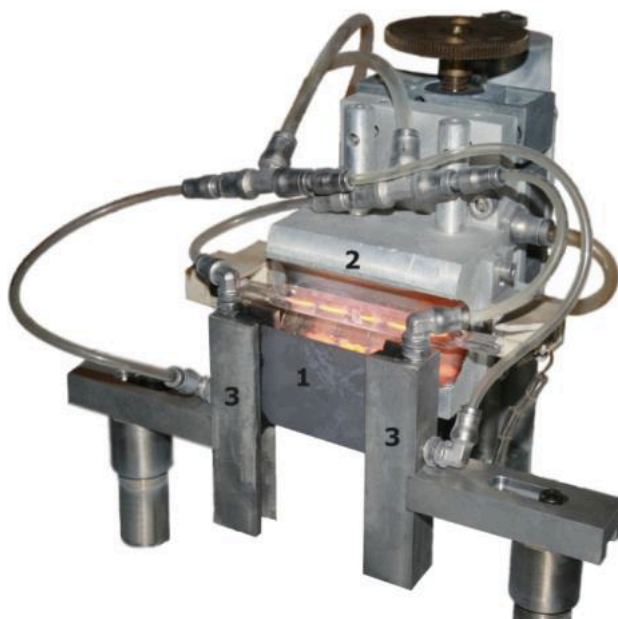


Figura 2.5 - Vista global do sistema experimental “campânula” Legenda: 1-Cilindros pneumáticos para elevação da campânula, 2- Auto transformador para alimentação da lâmpada linear, 3- Divisor ótico (vidro semi-espelhado), 4- Janela de topo, 5- Caudalímetro para os gases de lavagem (árgon e azoto), 6- Travessas de apoio para as barras de segurança, 7- Campânula de bronze, 8- Controlador do motor de translação da lâmpada, 9- Fonte de alimentação CC para a zona fundida, 10- Janela frontal, 11- Base reposicionável de alumínio, 12- Computador para controlo e registo dos dados elétricos na zona fundida, 13- Voltímetro, 14- Manómetro de pressão de ar, 15- Controlador de vias para os cilindros pneumáticos, 16- Circuito de água para arrefecimento da campânula e janela frontal, 17- Barras de segurança, 18- Reservatório pneumático, 19- Amplificador pneumático de pressão.



*Figura 2.6 - Imagem da montagem interior onde são visíveis, a amostra (1), o sistema espelho elíptico lâmpada (2) com translação vertical e os elétrodos extensos arrefecidos (3).*

## **2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PADRÃO**

A preparação de um ensaio começa com a elevação da campânula para expor o espaço interior e em particular o aparato específico para a cristalização por zona fundida elétrica. Apesar do sistema pneumático estar equipado com uma válvula antirretorno que previne a queda da campânula por perda de sustentação devido, por exemplo, à falha de pressão na rede, são sempre colocadas barras de segurança que impedem fisicamente a descida da mesma, protegendo o equipamento e o operador. Periodicamente deve-se proceder à limpeza da base de alumínio com solvente para a remoção de detritos acumulados provenientes da atmosfera envolvente à bancada de ensaios.

A montagem das amostras nos elétrodos começa com a colocação, em cada eléctrodo, de um retângulo de silício entre dois segmentos, iguais, de lã de grafite, que terão as funções de dissipador térmico e contacto eléctrico extenso. A amostra é feita deslizar ao longo do retângulo dissipador enquanto se apertam os elétrodos um contra o outro.

Com recurso ao sistema de translação, o foco do sistema lâmpada-espelho deve ser colocado aproximadamente três milímetros abaixo do topo da amostra, enquanto se aplica uma tensão de 30 V a 40 V na lâmpada, para controlo visual da posição do foco. Antes de se baixar o cilindro que fecha a campânula, deve-se fazer o correto alinhamento do espelho de controlo pelo topo, em altura e ângulo, a posição da lâmina de alumínio para bloqueio da radiação direta sobre a janela frontal, e verificar que o sistema de refrigeração está funcional e sem fugas.

Uma vez fechada a campânula procede-se à lavagem da atmosfera aplicando um fluxo de argon de 5 litros por minuto por um período igual ou superior a 40 minutos, o

que assegura uma renovação de aproximadamente 20 vezes o volume interior da campânula.

O arranque do ensaio faz-se com o limitador de corrente da fonte de corrente entre os 2 e os 5 Amperes e a tensão no seu máximo disponível (cerca de 55 Volts). Garantindo que a refrigeração está em funcionamento, sobe-se a tensão aplicada na lâmpada-espelho, lentamente (10 V/min) até que a corrente alcance o limite pré-estabelecido. Neste momento aumenta-se gradualmente a tensão aplicada na lâmpada (10 V/min, até 220 V) e a corrente na amostra (10 A/min). O aumento da corrente continua até ao aparecimento da zona fundida. Aumenta-se um pouco a corrente (1 A) e inicia-se a translação da lâmpada-espelho.

O processo de cristalização prossegue até a zona fundida alcançar o limiar da aresta da amostra. Neste momento reduz-se a corrente para 10 A. Inverte-se o sentido de translação da lâmpada e aumenta-se a sua velocidade para o valor máximo, 15 mm/min. Aguarda-se a saída do foco do sistema da superfície da amostra para reduzir gradualmente a intensidade da lâmpada até 0 V ao longo de 1,5 minutos.

O arrefecimento final faz-se reduzindo a corrente que atravessa a amostra até que a tensão na amostra se aproxime do valor máximo da fonte (55 V). Nesta fase, uma pequena redução na corrente pode conduzir à descida da mesma para valores residuais (menores que 200 mA) devido à variação da temperatura da amostra, com um aumento significativo da sua resistência elétrica.

## **2.3 OTIMIZAÇÃO DA MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Desde o momento da concretização do conceito de zona fundida, diversas modificações foram feitas à montagem e ao procedimento experimental, até se alcançarem as condições necessárias à realização de cristalizações por varrimento de zona fundida elétrica de forma regular e reproduzível. Algumas das intervenções mais significativas são descritas de seguida.

### **2.3.1 Condicionamento da atmosfera interior**

O processo de lavagem da atmosfera interior, é crítico para a obtenção de uma superfície polida e regular na amostra cristalizada. A lavagem faz-se com injeção de argon no volume de ensaio e alívio de pressão interna através de um frasco de lavagem com óleo de silicone de muito baixa pressão de vapor.

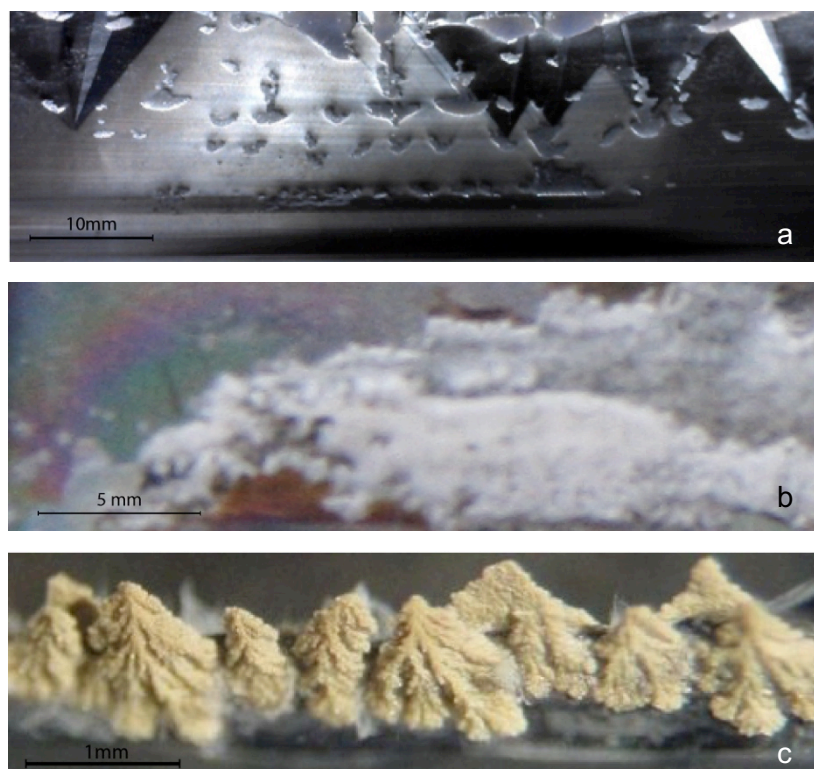
Uma lavagem deficiente, produz superfícies irregulares, resultado da formação na superfície da amostra de filmes de óxido ou de outras espécies químicas. Foi observado em particular:

- i) Formação de filmes à superfície, que não se desfazem com a passagem da zona fundida resultando numa superfície manchada por pequenas ilhas (Figura 2.7 a);
- ii) Formação de regiões brancas com aspeto fibroso semelhante a fibras de algodão, em geral na zona fronteira da cristalização (Figura 2.7b);

- iii) Formação junto à zona fundida (zonas de temperatura mais elevada) de pequenas estruturas castanhas com textura de couve flor, que tendem a ancorar a zona fundida e que tendem a crescer com o tempo de exposição à temperatura de formação (Figura 2.7c).

Este último elemento não é solúvel em ácido fluorídrico, o que sugere que não se trate de uma forma de óxido de silício, e apresenta uma rigidez comparável à de um sólido compacto, resistindo à ação de uma agulha cirúrgica quando aplicada pressão suficiente para riscar uma superfície de acrílico.

A forma de minorar a incidências destes fenómenos é assegurar uma lavagem da atmosfera de ensaio, com um fluxo de árgon a 5 l/m durante pelo menos 40 minutos, o que equivale a cerca de 20 renovações do volume do espaço de ensaio. Períodos menores de lavagem tendem a potenciar o aparecimento dos fenómenos referidos.



*Figura 2.7 - Ilustração das formas de afetação da superfície. No topo, imagem de zona cristalizada afetada por diversas ilhas não cristalizadas a). Ao centro, formações filamentosas brancas de fraca resistência, formadas na vizinhança da zona cristalizada. Em baixo, formações castanhas rígidas nas regiões adjacentes à zona fundida c).*

Em casos de interrupção de utilização do sistema por mais de uma semana, ou de exposição prolongada à atmosfera exterior superior a 2 ou 3 dias, tende a ser observada uma maior incidência de cristalizações com superfícies de má qualidade no primeiro ensaio, o que leva a supor que uma fonte importante de oxigénio no interior do cilindro serão as próprias superfícies. A observação destes factos levou a que no final de um ensaio se deixe a campânula fechada e em ambiente de Árgon e, em casos de paragem prolongada, se faça um ensaio apenas com a finalidade de



aquecer as superfícies internas e levar à libertação de oxigénio, vapor de água e outros contaminantes adsorvidos.

Todas as cristalizações apresentam um padrão de superfície com um filme de óxido facilmente identificado pela coloração azulada no início da cristalização no topo da amostra (zona expostas durante um maior período de tempo a temperaturas mais elevadas). A influência na oxidação do tempo de exposição à temperatura, é bem observada na Figura 2.8 onde se apresentam imagens de duas cristalizações a velocidades de 4 e 7,5 mm/min.



Figura 2.8 - Padrão de oxidação de duas amostras cristalizadas a velocidades diferentes: 4 milímetros por minuto (esquerda) e 7,5 milímetros por minuto (direita).

Este filme de óxido tem uma espessura com cerca de 100 nm. Este valor foi estimado, cruzando os dados do simulador do padrão colorido de um filme de óxido de silício [25] (figura 2.9), consistente com o resultado do cálculo de oxidação seca a 1200°C (temperatura máxima do simulador) durante 20 minutos [calculador da Brigham Young University] [26].

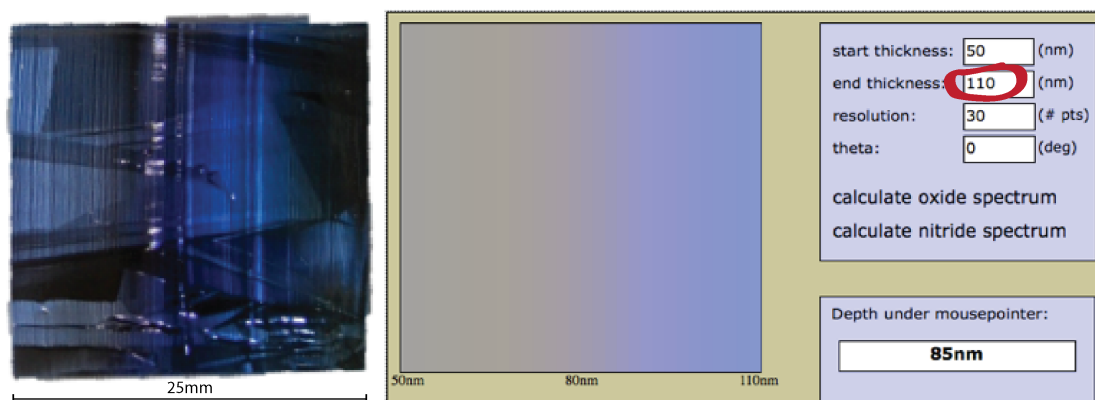


Figura 2.9 - Amostra com padrão de oxidação (esquerda) e resultado da simulação do gradiente de cor associado a um gradiente de espessura de óxido de silício, entre 50 e 110 nanómetros [26] (direita).

Os parâmetros reais são difíceis de estimar uma vez que o procedimento experimental pressupõe variações de temperatura dramáticas entre a temperatura ambiente e a de fusão do silício e não patamares constantes de temperatura. Apesar de 20 minutos representarem um tempo excessivo em relação à duração típica de um ensaio, para 1350 °C o tempo necessário para a formação do filme de 100 nm corresponde a 5 minutos em atmosfera húmida.

Outros fatores não contabilizados neste modelo de cálculo permitem considerar plausível esta espessura, nomeadamente: a exposição a temperaturas superiores aos 1200 °C até ao ponto de fusão; as correntes de convecção; e a presença de vestígios de humidade, esta última com uma influência suficientemente ilustrada pelo facto de que uma igual espessura seria alcançada numa oxidação húmida com a mesma temperatura em apenas 1 minuto.<sup>1</sup>

### 2.3.2 Otimização dos contactos

O processo padrão de cristalização refere-se a uma configuração em que o contacto elétrico com a amostra é extenso, estando assegurado ao longo das arestas verticais das amostras. No entanto os primeiros ensaios de cristalização foram conseguidos com contactos pontuais, onde a injeção de corrente é localizada.

Esta configuração apresenta uma maior simplicidade na montagem e facilita a formação inicial da zona fundida. Neste caso, a zona fundida forma-se a partir das extremidades, devido à concentração natural da corrente associada aos contactos pontuais do circuito elétrico na amostra, transferindo o esforço para alcançar a densidade de corrente crítica, da lâmpada de pré-aquecimento para a geometria do sistema.

O grande desafio desta configuração de contactos reside no facto de com a fixação dos pontos de injeção de corrente, a zona fundida tem forçosamente que se curvar para poder percorrer a amostra e isso origina gradiente térmicos elevados, geradores de elevadas tensões residuais, e eleva o risco da zona fundida estender-se aos próprios contactos.

A figura 2.10 ilustra os principais passos na evolução histórica da configuração experimental.

- i) Prova de conceito realizada com contacto elétrico pontual (barra de grafite) e uma lâmpada focada;
- ii) Introdução de uma segunda lâmpada focada para facilitar controlo de condicionamento térmico com intensão de reduzir o encurvamento da superfície e para forçar uma secção reta na zona fundida;
- iii) Substituição dos elétrodos de forma a acomodar contactos extensos em lâ de grafite para eliminar ancoragem da zona fundida;
- iv) Introdução de dissipadores de calor em sanduiche junto dos contactos para tentar reduzir o encurvamento.
- v) Recuperação da configuração com uma só lâmpada, com menor consumo energético e melhor acesso visual à superfície da amostra;

---

<sup>1</sup> A medida da espessura da camada de óxido pode habitualmente ser medida por elipsometria, e efetivamente esta abordagem chegou a ser testada, sem sucesso, no entanto, devido aos requisitos da técnica e característica da superfície da amostra. Apesar da superfície ser polida, a sua curvatura irregular impossibilita o nivelamento óptico da amostra numa região com extensão suficiente para ser analisado no equipamento disponível.

- vi) Alteração da configuração do dissipador que facilita montagem e melhora reprodutibilidade.

O resultado desta evolução é ilustrado na figura 2.11 que apresenta imagens de amostras cristalizadas com a configuração inicial dos elétrodos (prova de conceito com contactos pontuais) e uma amostra típica depois da otimização do processo de contacto e fixação da amostra. Pode observar-se o paralelismo do deslocamento da zona fundida ao longo da amostra, só possível com contactos elétricos longos. Por outro lado, sublinha-se a integridade da amostra; contactos pontuais introduzem fortes gradientes térmicos que provocam tensões residuais catastróficas.

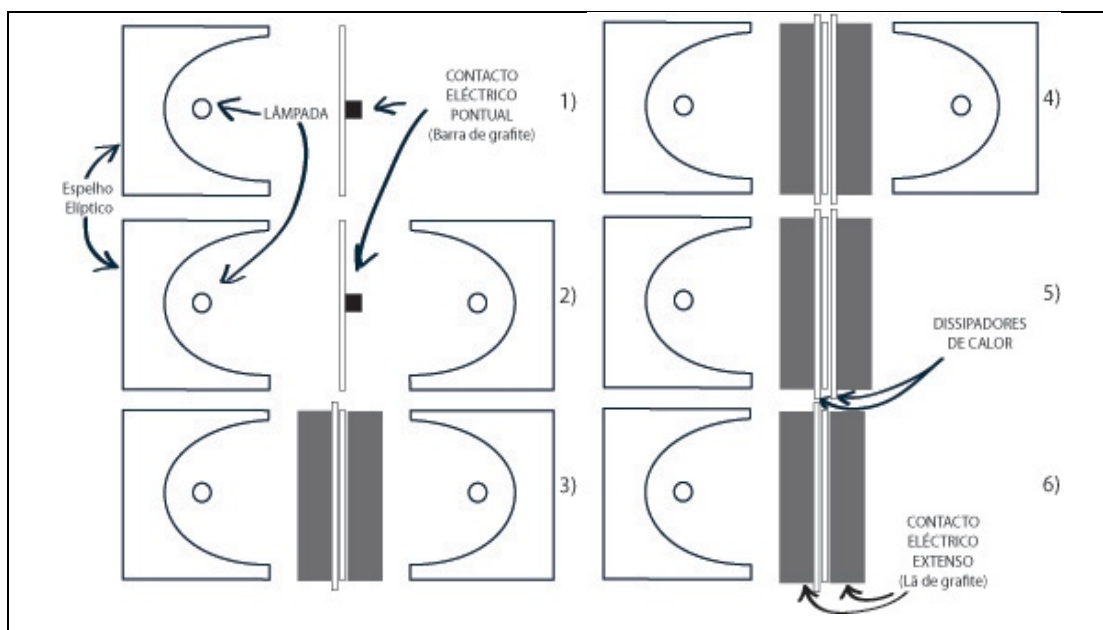


Figura 2.10 - Evolução do método de contacto elétrico e fixação da amostra.

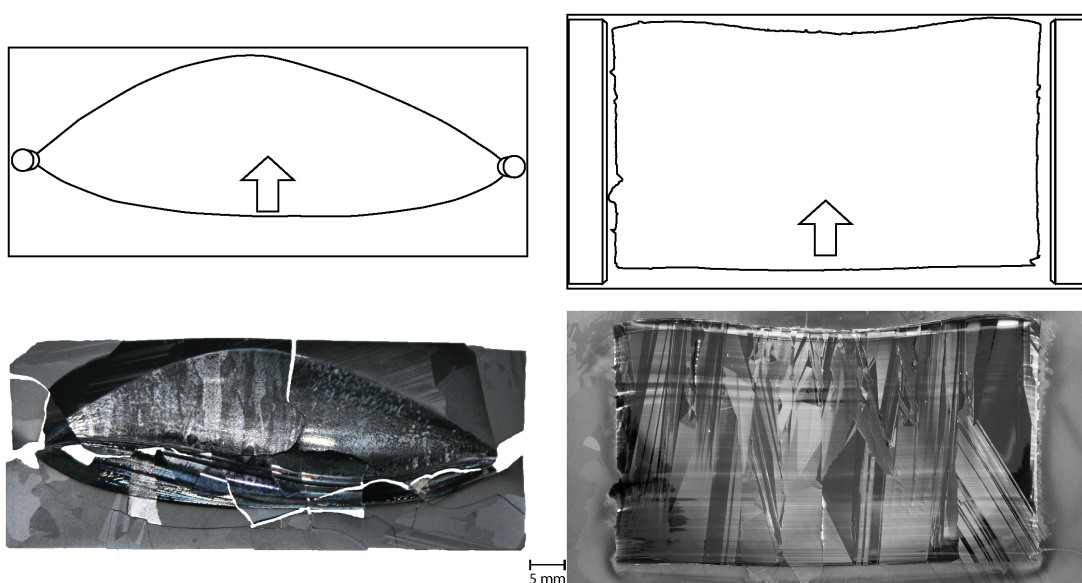
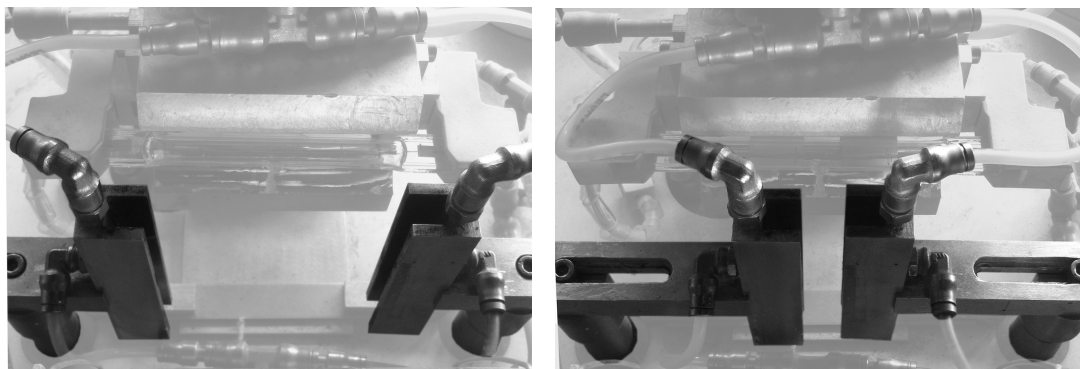


Figura 2.11 - Amostras após processo de cristalização por zona fundida elétrica: prova de conceito com elétrodo pontual, fotografia final da amostra e representação esquemática do deslocamento da zona fundida (esquerda) e amostra típica após otimização do processo (direita).



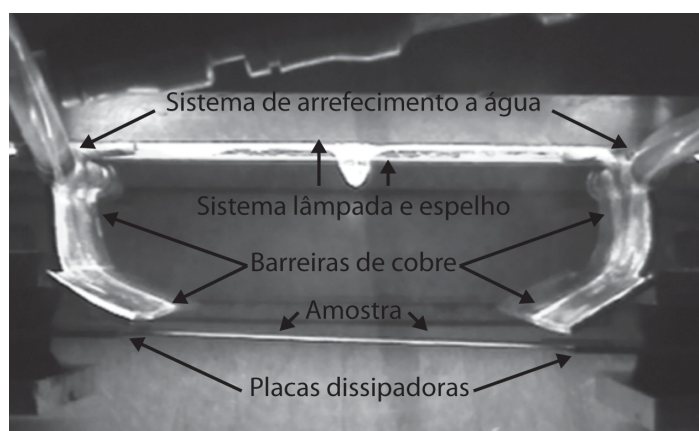
Os elétrodos foram dimensionados para admitirem a cristalização de amostras entre 100 mm e 10 mm (Figura 2.122). As amostras mais curtas podem ser fixadas entre placas dissipadoras. Contudo, e porque o foco da lâmpada se estende ao longo de 8 cm, a exposição direta da radiação nas placas dissipadoras pode levar ao prolongamento da zona fundida sobre as mesmas.



*Figura 2.12 - Fotografia do aparato com os elétrodos em destaque, na posição de admissão de amostras de 100 mm (esquerda) e de amostras de 10mm (direita)*

Para tentar resolver este problema foram testadas, sem sucesso, três configurações de sombreamentos:

- i) Com placas de mica - apesar da sua resistência ao calor, as placas de mica deterioraram-se no primeiro ensaio com emissão de fumos potencialmente contaminantes;
- ii) Com placas de silício fixas aos elétrodos - as placas de silício quebram-se devido ao gradiente térmico entre o espelho arrefecido e a região exposta à radiação;
- iii) Com placas de cobre fixadas ao suporte da lâmpada – ainda que arrefecidas, também contaminaram as amostras e o forno (figura 2.13).



*Figura 2.13 Sistema de sombreamento com lâminas de cobre para recristalização de amostras de 5x5 cm<sup>2</sup>.*

O desafio foi ultrapassado desacoplando a amostra dos contactos de lã de grafite, passando as placas dissipadoras, de silício cristalino, a funcionar como suporte das amostras e elétrodo, conforme representado na figura 2.14b.

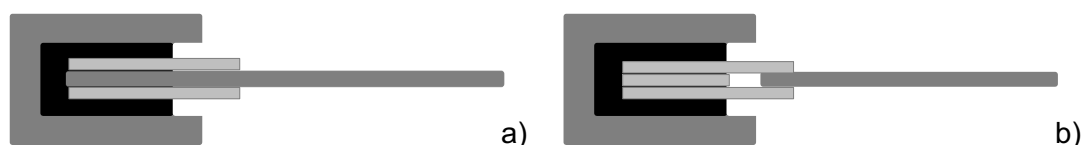


Figura 2.14- Soluções finais utilizadas no acoplamento entre a amostra e os elétrodos. -a) amostra envolvida pelas placas dissipadoras até à região envolvida pela lã de grafite; -b) amostra suportada em “pinça” pelas placas dissipadoras fora da região da lã de grafite.

De facto, a ‘sandesh’ de lã grafite para acoplamento entre amostra e contactos elétricos é um dos pontos críticos da montagem e procedimento experimentais. Dependendo do formato das amostras, diferentes soluções foram utilizadas para a ligação da amostra aos elétrodos, sempre com uma hierarquia de objetivos em mente:

- i) impedir o contacto da zona fundida com a lã de grafite;
- ii) manter uma qualidade de contacto elétrico homogénea ao longo da amostra;
- iii) conter a existência de zona fundida à zona exposta da amostra;

A configuração de montagem de amostras que se apresentou como solução generalizada para as amostras produzidas, encontra-se representada na figura 2.14a. A amostra é acomodada entre duas placas retangulares de silício com a mesma espessura da amostra, com 2 cm de largura e comprimento igual à largura da amostra.

A solução representada na figura 2.14b foi encontrada para amostras de pequenas dimensões que não dispunham de comprimento suficiente para penetrar no elétrodo e serem acomodadas pela lã de grafite. Esta solução de montagem mais delicada, permite reduzir a deformação final da amostra por apresentar uma moldura sólida de dimensões reduzidas.

Na busca pela melhor solução para o acoplamento aos elétrodos, diversas configurações foram testadas, algumas das quais estão representadas na figura 2.15.

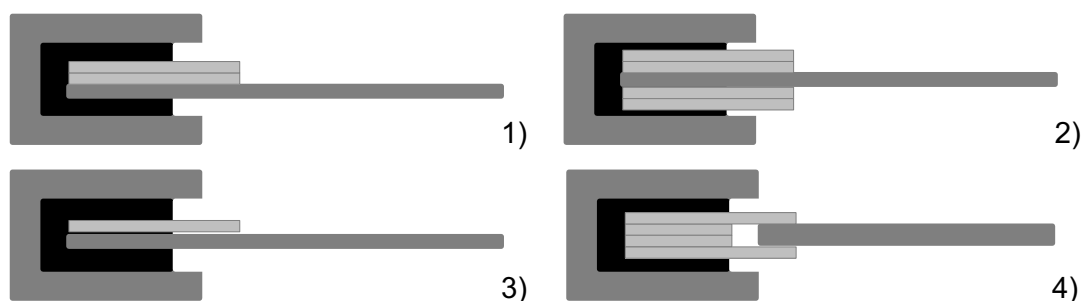


Figura 2.15 - Soluções exploradas para o acoplamento entre a amostra e os elétrodos.

As soluções 1 e 2 foram testadas para reforçar o efeito de dissipação das placas dissipadoras e para reduzir a penetração de zona fundida até às lâs, com amostras menores que 100 mm de largura em que o foco da lâmpada incide significativamente sobre as placas. A solução 3 foi utilizada em amostras com dimensão cristalizável bastante inferior à sua largura em que a deformação junto aos elétrodos não era suficiente para descolar a amostra da placa dissipadora. A solução 4 foi utilizada em amostras de material que não o convencional silício multicristalino de 240  $\mu\text{m}$  de espessura, com pequenas dimensões e de espessura elevada (c.f. capítulo 5). É uma solução semelhante à representada na figura 2.14b mas, para manter o paralelismo das placas dissipadoras e maximizar a superfície de contacto destas com a amostra, vários segmentos de silício têm de ser empilhados para emularem a espessura da amostra e oferecer contraponto à pressão exercida pela lâ de grafite.

### 2.3.3 Motorização

O movimento do grupo espelho elíptico/lâmpada é assegurada por um sistema de translação com dois varões-guia em aço e um fuso sem fim acionado por um motor de corrente contínua acoplado por via de engrenagens com relação mecânica de 1:20.

A evolução da motorização da translação, pode ser resumida e agrupada em três iterações:

- i) Avanços discretos – na primeira abordagem o avanço do espelho/lâmpada, fez-se periodicamente alimentando o motor com a sua tensão nominal durante 1 a 2 segundos, intercalados com pausas para permitir o avanço da zona fundida. A cristalização concretiza-se com este método, mas os períodos de avanço e pausa ficam registados na superfície cristalizada. A duração do processo faz-se por controlo do período de pausa.
- ii) Sistema de controlo em malha aberta, Calibração por PWM (*Pulse Width Modulation*) - para contornar o efeito de registo na cristalização dos avanços discretos evoluiu-se para a alimentação do motor num formato de controlo em ciclo aberto com a sua tensão nominal do motor modelada por PWM. Esta forma de alimentação do motor permitiu eliminar as irregularidades na superfície cristalizada, mas deixa o sistema sujeito a variações de velocidade devido às imperfeições do sistema mecânico que oferece resistência diferente em diferentes regiões do curso do sistema de translação, especialmente notado em velocidades baixas em que há perda de binário no sistema.
- iii) Sistema de controlo em malha fechado PID (Proporcional, Integral, Diferencial) - com a evolução para esta forma de controlo de avanço do motor foi possível eliminar da superfície cristalizada os registos associados à irregularidade de progressão da zona fundida devido ao avanço do espelho/lâmpada.

Esta última solução é interessante por permitir escolher uma gama de velocidades adequadas as necessidades do sistema sem comprometer a homogeneidade de movimento devido às perdas de binário, num sistema de translação limitado pelo volume disponível para o motor e engrenagens.

O motor e sistema de transmissão (figura 2.16) estão montados dentro do espaço de trabalho e são envolvidos por uma armadura arrefecida para proteger os

equipamentos e para evitar que atinjam temperaturas elevadas que possam levar à emissão de contaminantes para a atmosfera de trabalho.

O eixo do motor tem acoplado um disco com 4 dipolos magnéticos para serem detetados pelo sensor de efeito de Hall e fornecerem informação de rotação ao sistema de controlo instalado no exterior desenvolvido para a aplicação específica e que fornece informação relativa à velocidade e à deslocação acumulada.

O equipamento de controlo foi programado com 4 velocidade seleccionáveis de: 2, 4, 8 e 15 milímetros por minuto. Estas velocidades representam uma gama abaixo da qual a superfície se torna consideravelmente suscetível à ocorrência de perturbações na superfície e acima da qual o sistema tem dificuldade em manter o perfil térmico capaz de manter e transportar a zona fundida.

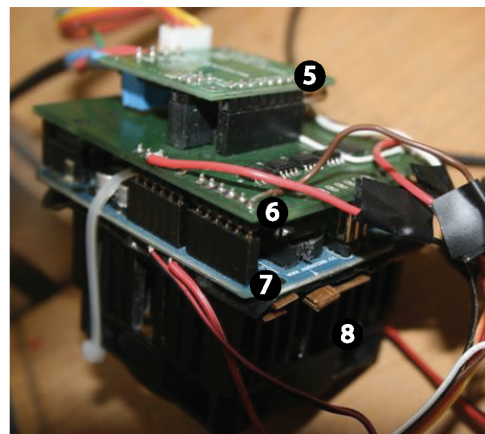
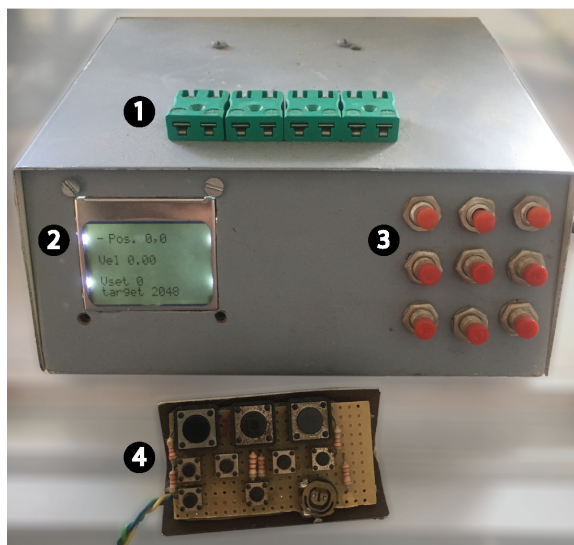
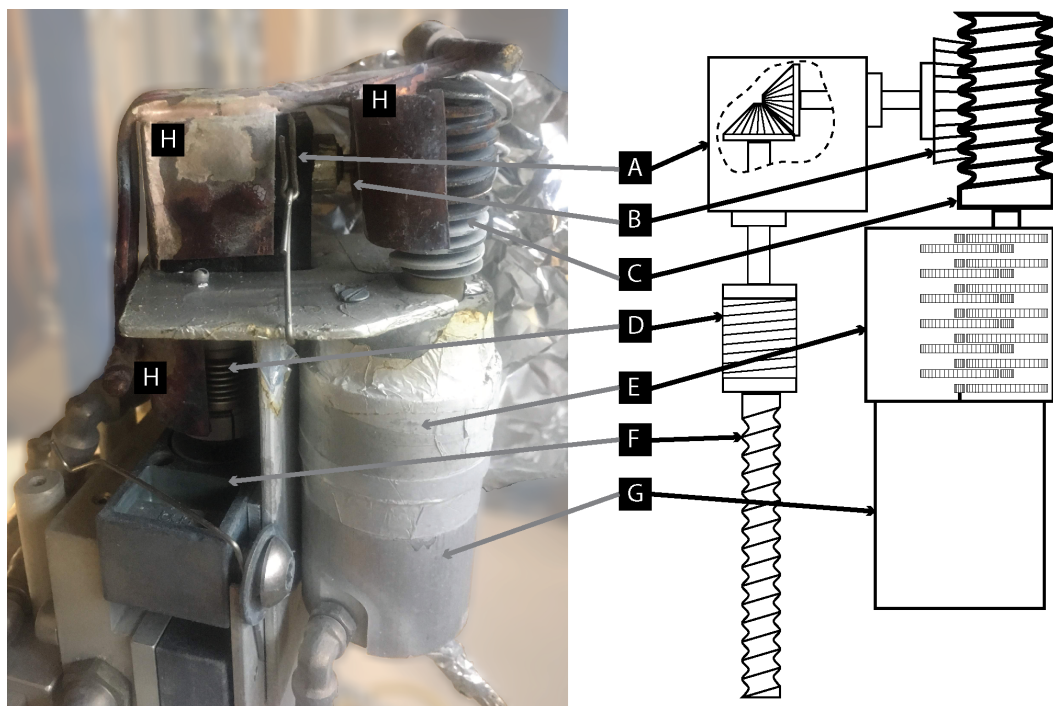


Figura 2.16 (Em cima) A-bloco de transmissão a 90°; B-roda dentata de acoplamento com o cilindro (C); C-cilindro com sulco elicoidal; D-cilindro de transmissão em fole; E-caixa redutora acoplada ao motor; F-veio de transmissão elicoidal do sistema de translação; G-motor com codificador de rotação, dentro de armadura arrefecida a água, em alumínio; H-armadura arrefecida a água, em cobre, para blindagem térmica. (Em baixo à esquerda) aspecto exterior do controlador de translação. 1-Tomadas para termopares para configuração alternativa do modulo de controlo, 2-mostrador de cristal líquido com informação relativa aos parametros do movimento da zona fundida: posição, velocidade instantânea, direção, parametro interno (target) do controlador PID, 3-botoneira auxiliar para funções programaveis, 4-botoneira para controlo da translação, arranque paragem e velocidade do motor. (Em baixo à direita) imagem interna da electronica de controlo. 5-Controlador PID (pololu jrk 21v39). 6- Módulo de leitura de termopares e receção do sinal o sensor de rotação. 7- Sistema de micro-controlador programável arduino uno. 8- Grupo dissipador-ventilador para arrefecimento do microcontrolador.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO

### 2.4.1 Assinatura elétrica da zona fundida

Numa experiência com uma amostra sujeita a uma rampa de corrente elétrica até atingir a formação da zona fundida elétrica, e posteriormente sujeita a uma rampa de corrente decrescente até à sua extinção é possível observar a assinatura elétrica destes processos. A figura 2.17 representa os dados de uma experiência desta natureza.

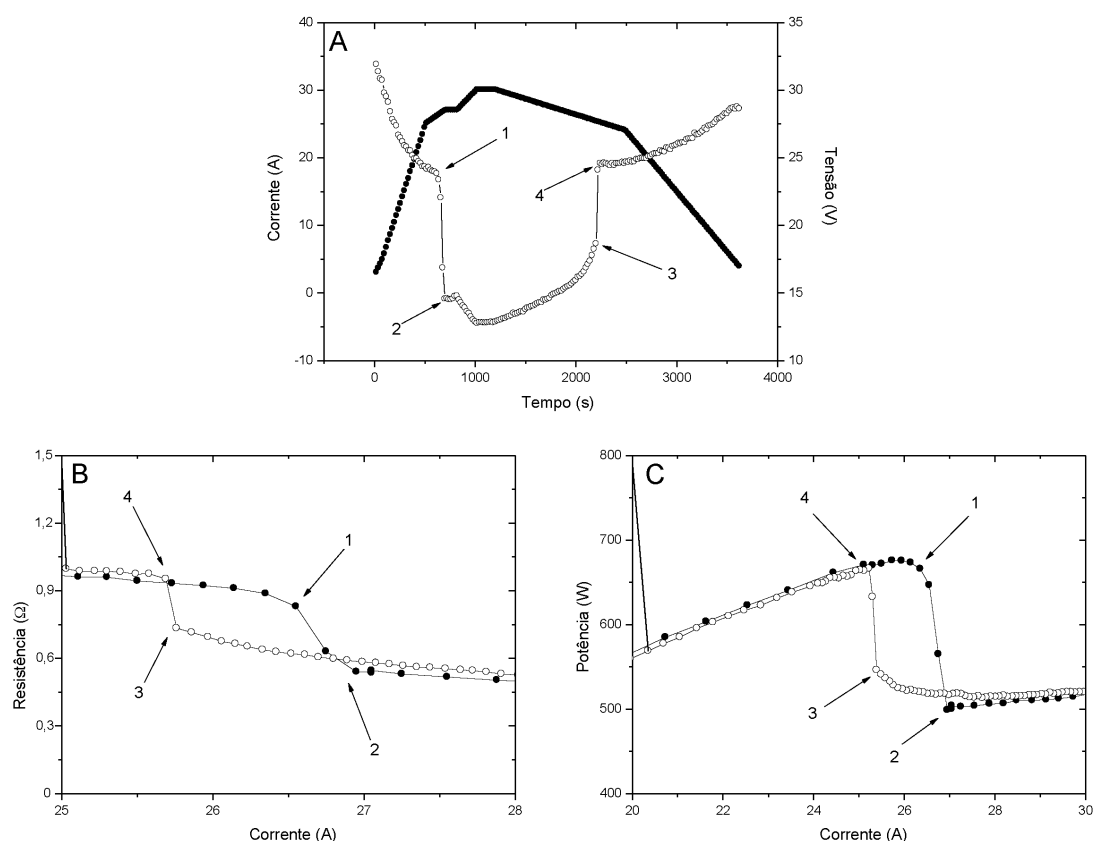


Figura 2.17 – A- Série temporal de corrente elétrica (círculos cheios) e tensão (círculos brancos) durante o processo de formação e extinção da zona fundida elétrica (ZFE). B- Dependência da resistência elétrica da amostra com a corrente aplicada (círculos cheios no aquecimento), C- dependência do calor de Joule com a corrente aplicada (círculos cheios no aquecimento) [27].

Observa-se que o incremento de corrente é acompanhado pela redução da tensão relacionada com o aumento de temperatura global da amostra e consequentemente

da condutividade do semiconductor. Esta fase é acompanhada pelo aumento da densidade de corrente na região mais quente.

Quando a densidade de corrente atinge um nível crítico (1) a tensão cai abruptamente (figura 2.17A) e consequentemente a potência dissipada também (figura 2.17C). Este é o início da assinatura elétrica que assinala a formação da zona fundida completa.

Neste ensaio particular, a injeção de corrente na amostra faz-se por contactos pontuais que mantêm a corrente concentrada localmente, independentemente do perfil térmico da amostra.

O aumento da corrente promove o avanço das zonas fundidas a partir das extremidades até se encontrarem ao centro (de 1 para 2). Este processo é abrupto, se não controlado em corrente e dependente do calor de Joule libertado pela corrente geradora da zona fundida.

O continuado aumento da corrente promove o alargamento da zona fundida, e consequente redução da resistência elétrica. De forma inversa, a redução da corrente promove o estreitamento da zona e a subida da tensão. Atingido um ponto mínimo crítico na corrente (3), a zona fundida abre-se, iniciando a sua solidificação, do centro para os pontos de injeção (4).

É possível identificar na Figura 2.17B um padrão de histerese na resistência elétrica da amostra em função da corrente, na vizinhança dos momentos da formação e extinção da zona fundida. Este comportamento deve-se ao acondicionamento das linhas de corrente. Com a formação da zona fundida, as linhas de corrente são fortemente concentradas e o calor necessário para manter essa concentração é libertado também localmente. Este comportamento deve-se à diferença de perfil térmico pré e pós formação da zona fundida. Inicialmente o perfil térmico é maioritariamente condicionado pelo calor radiado a partir do sistema espelho-elíptico-lâmpada, e numa fase pós zona fundida o perfil térmico é dominado pelo calor de Joule concentrado numa linha central. Da histerese no sistema resulta a possibilidade de sustentação da zona fundida com uma corrente e potência inferiores às necessárias para a sua formação.

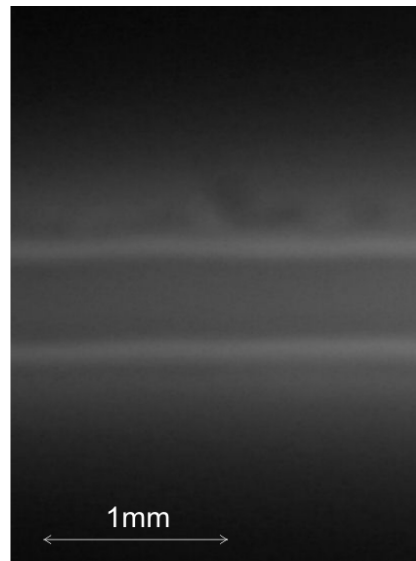
#### **2.4.2 Largura da zona fundida**

A robustez do processo de cristalização é influenciada pela largura da zona fundida. Uma zona demasiado estreita terá falta de flexibilidade para acomodar pequenos desalinhamentos entre as superfícies sólidas a que está ancorada. Por outro lado, uma zona demasiado larga ficará sujeita ao efeito da gravidade que não será capaz de ser compensada pela sua tensão superficial. Em ambos os casos extremos, a sustentabilidade da zona fica comprometida.

Numa experiência desenhada para estudar a largura da zona fundida em função da corrente, uma amostra com zona fundida já formada é sujeita a um perfil de corrente elétrica incrementada por degraus com duração suficiente para a estabilização da zona.

Após a estabilização a amostra foi fotografada para medição da largura da zona. A zona é bem identificada opticamente. Esta é caracterizada por uma zona central mais

escura, líquida, com uma emissividade inferior à do sólido, ladeada por duas finas linhas mais brilhantes, correspondentes às zonas mais quentes do sólido (figura 2.18).



*Figura 2.18 - Imagem fotográfica de uma zona fundida elétrica [27].*

Neste estudo, as medidas foram feitas sobre amostras na horizontal como forma de evitar assimetrias nos gradientes térmicos laterais à zona fundida devido à convecção, não eliminando, contudo, a possibilidade de diferente largura no iluminado da amostra que se espera de largura superior.

A largura da zona fundida aumenta de facto com a potência aplicada. A figura 2.19 ilustra o efeito da potência radiativa aplicada na corrente crítica, deixando claro que o incremento da potência da lâmpada reduz o valor de corrente crítica para a formação de zona fundida. Em toda a gama de valores testados, a zona fundida estabelece-se com uma largura na gama dos 300-400  $\mu\text{m}$  dependendo da potência aplicada por via da lâmpada e apresenta taxas de variação da largura com a corrente na ordem dos 5  $\mu\text{m}/\text{A}$ .



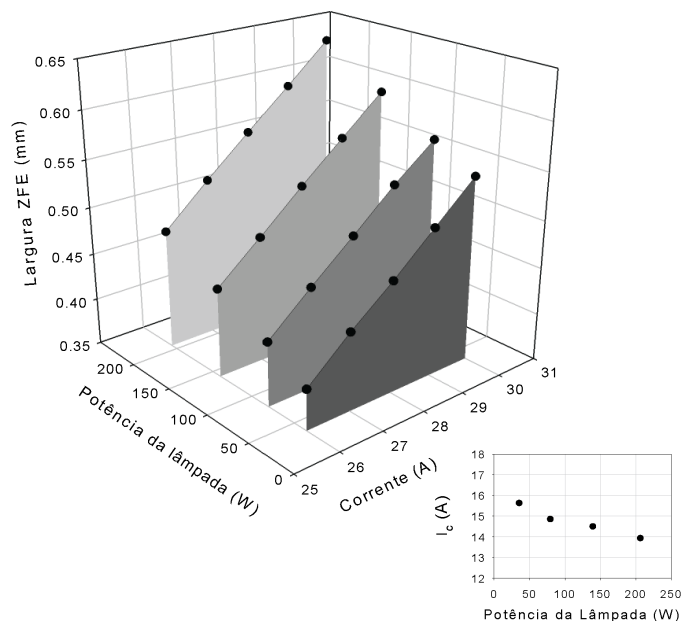


Figura 2.19 – Evolução da dependência da largura da zona fundida com a corrente em função da potência na lâmpada auxiliar (em grande). Corrente crítica de formação da zona fundida em função da potência da lâmpada auxiliar [27].

O resultado deste estudo permite concluir que para uma determinada configuração experimental (dominado por dimensões da amostra, potência e perfil da radiação incidente, orientação da amostra e condicionamento térmico na envolvente da amostra), a largura da zona fundida pode ser bem estimada por uma relação linear com a condutância elétrica medida na amostra, conforme pode ser observado na figura 2.20.

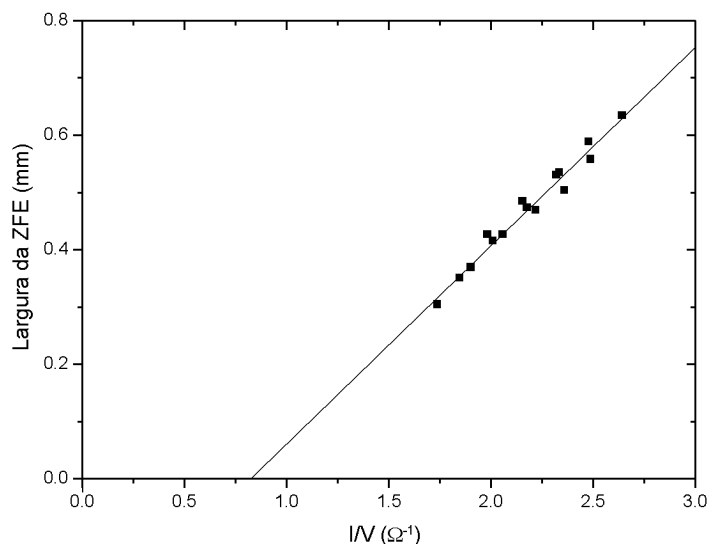


Figura 2.20 – Representação gráfica dos dados experimentais da largura da zona fundida medida opticamente em função da resistência elétrica na amostra [27].

Neste modelo (discutido em [27] e [28]) considera-se que a resistência medida na amostra pode ser representada pelo paralelo da resistência da componente sólida do



material, com a resistência da componente líquida e que, portanto, a largura  $W$  da zona fundida é definido pela equação 2.1.

$$W = \frac{L}{\sigma_{Liq} t \left( \frac{\rho_{Liq}}{\rho_{Sol}} \right)} \frac{1}{R} - \frac{L}{\sigma_{Liq} t \left( \frac{\rho_{Liq}}{\rho_{Sol}} \right)} \frac{1}{R_{Sol}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde  $L$  representa o comprimento da zona fundida,  $t$  a espessura da amostra sólida,  $\rho_{Sol}$  e  $\rho_{Liq}$  respetivamente, a densidade do silício sólido e líquido,  $\sigma_{Sol}$  e  $\sigma_{Liq}$  respetivamente, a condutividade do silício sólido e líquido,  $R$  a resistência global da amostra e  $R_{Sol}$  a resistência na componente sólida da amostra.

Uma regressão linear aplicada aos dados experimentais da largura da zona fundida ( $W$ ) e condutância ( $R^{-1}$ ) é apresentada na Figura 2.20 revelando detalhes sobre a resistência da componente sólida da amostra. O bom ajuste dos dados à reta, legitima poder assumir-se a resistência elétrica da componente sólida como constante na gama de parâmetros experimentais. Do declive da reta pode-se estimar a condutividade elétrica do silício líquido, o que resulta num valor com erro inferior a 10% relativamente a dados publicados [29]. Esta diferença pode estar relacionada com variações não contabilizadas na largura da zona fundida devidas, por exemplo, ao balanço entre as perdas de calor à superfície e no interior da amostra.

A consistência entre os dados experimentais elétricos e as medições óticas da zona fundida, corrobora a afirmação, de que por via da equação 2.1 e no âmbito de um modelo linear para a zona fundida, para um determinado enquadramento experimental, os dados elétricos são uma boa fonte de estimativa da largura da zona fundida num processo contínuo.

### 2.4.3 Distribuição da temperatura na amostra

O processo de formação de zona fundida elétrica em silício está eminentemente relacionado com os gradientes térmico nas amostras e com a sua evolução.

#### Método de medida da distribuição de temperatura

Para obter uma estimativa da distribuição de temperaturas nas amostras foi utilizado um processo de leitura termográfica. Para esse efeito foi necessário adaptar a campânula de forma a poder dispor de um ponto de vista perpendicular à amostra para minimizar distorções óticas na imagem. Como o ensaio tem de ser efetuado em atmosfera controlada e dada a falta de espaço e condições de segurança para manter a câmara térmica no interior do espaço de ensaios, a observação foi feita através de uma janela de Seleneto de Zinco (ZnSe) que apresenta uma elevada transmitância no infravermelho.

As distribuições de temperatura nas amostras durante a cristalização por zona fundida elétrica foram obtidas através da técnica radiométrica conhecida por imagiologia térmica por sensor de micro-bolómetros. O princípio da técnica consiste na medição da variação da energia incidente numa matriz de bolómetros micrométricos isolados termicamente entre si. Estes são genericamente constituídos por um material absorvedor, na banda espectral de interesse, acoplado a outro cuja variação da

resistência elétrica com a temperatura é conhecida. Através da medição da variação da tensão ou corrente consequente da variação da resistência é possível conhecer a variação da temperatura. Conhecendo-se a massa, absorvância espectral e a geometria dos bolómetros, é calculada a intensidade de radiação por ângulo sólido proveniente do corpo radiante a partir da qual se determina a respetiva temperatura recorrendo à lei de Planck para emissão espectral de um corpo negro. Os valores de temperatura encontrados devem ser corrigidos de acordo com a emissividade específica do corpo radiante. O equipamento utilizado foi uma câmara de micro-bolómetros não arrefecidos cujo material absorsor é silício amorfo, Xenics Gobi640 (tabela 2.1).

A emissividade do silício cristalino varia significativamente e de forma não linear na gama de temperaturas de interesse no processo de cristalização. Assim, optou-se por uma calibração específica para o silício de modo a garantir significância qualitativa e quantitativa nas medições, independentemente da correção de emissividade.

Tabela 2.1 – Especificações técnicas do sensor da câmara Xenics Gobi 640 [30].

Especificações do sensor	
Tipo de matriz	micro-bolómetros (a-Si) não arrefecidos
Banda espectral	8 $\mu\text{m}$ to 14 $\mu\text{m}$
# Pixels	640 x 480
Afastamento entre Pixels	25 $\mu\text{m}$
Sensibilidade (NETD)	50 mK @ 30°C para lentes F/1

A calibração foi realizada através do aquecimento gradual de um disco (*wafer*) de silício cristalino até uma temperatura próxima da fusão (aproximadamente 1400 °C). O aquecimento do disco foi feito com recurso a radiação laser de 808 nm, distribuída de modo a garantir uma distribuição de temperatura homogénea. O controlo da temperatura foi feito através de um termopar tipo S (Pt-Pt, com sensibilidade de 1,5 °C na gama de temperatura de 50 °C a 1768 °C) que foi embebido num orifício no centro do disco de silício na face contrária à exposta à câmara, como ilustrado na figura 2.21. A geometria adotada permite medir a intensidade radiativa dos pontos da superfície do disco adjacentes ao termopar e, portanto, com temperaturas semelhantes.

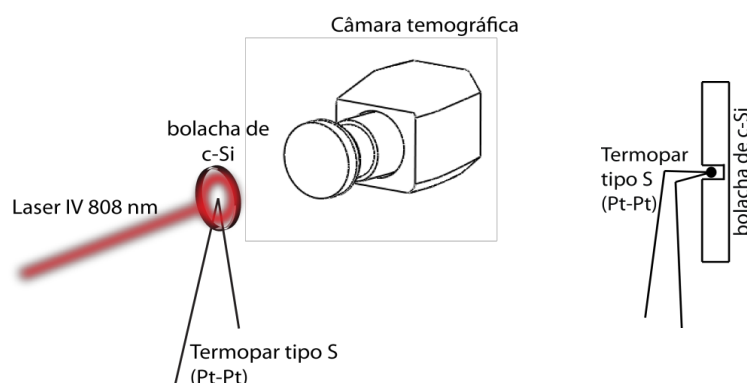


Figura 2.21- Esquema experimental utilizado na calibração da câmara de micro-bolómetros para medição de temperaturas em silício cristalino (esquerda). Pormenor da inclusão da junção do termopar tipo S na wafer de silício de referência (direita). (As proporções e distâncias não correspondem à escala da realidade.)

Durante a calibração atribui-se uma temperatura a cada valor de intensidade radiativa gerada pela câmara para o pixel central na imagem do disco. A figura 2.22 apresenta um exemplo de imagem térmica obtida ao longo da calibração, mas cuja escala já corresponde respectiva calibração. A circunferência a negro delinea a região central que contém o pixel utilizado para a calibração. Durante este processo criaram-se pares de intensidade radiativa e temperatura que são posteriormente associados pelo próprio software de aquisição de imagem, depois de conhecida a magnitude da escala, a uma escala de ADU (unidades analógico-digitais) que correspondem à escala de combinações possíveis de representar com 16-Bits, portanto de 0 a 65536.

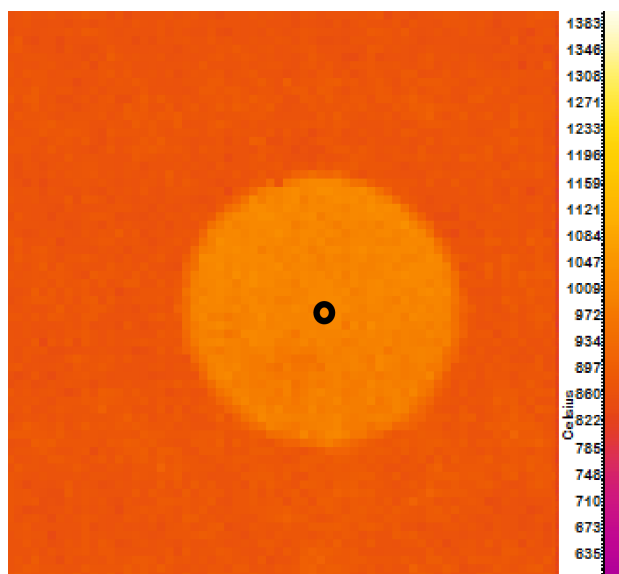


Figura 2.22 - Exemplo de imagem térmica obtida pela câmara de  $\mu$ -bolómetros Gobi640. O círculo a laranja claro representa uma distribuição uniforme de temperatura num disco de silício cristalino.

O processo descrito para a calibração foi repetido diversas vezes de modo a aferir a reprodutibilidade da técnica de calibração e a sua sensibilidade à possível variação de propriedades óticas da superfície do silício ao longo do aquecimento. Todas as medições foram feitas em atmosfera inerte (Árgon) de modo a evitar a formação de óxidos de silício na superfície do disco.

Na figura 2.23 encontram-se seis curvas de calibração,  $I(T)$ , obtidas para seis medições distintas. Os desvios apresentados para o domínio de temperaturas testado não foram significativos. Estes resultados permitem determinar a curva de calibração apresentada na figura 2.24.

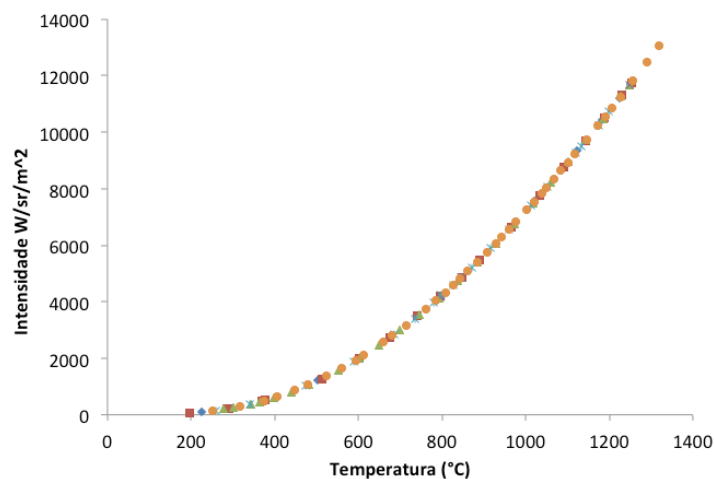


Figura 2.23 - Respostas de intensidade radiativa medidas pela câmara de micro-bolómetros relativas a várias séries de aquecimento de um disco de silício cristalino.

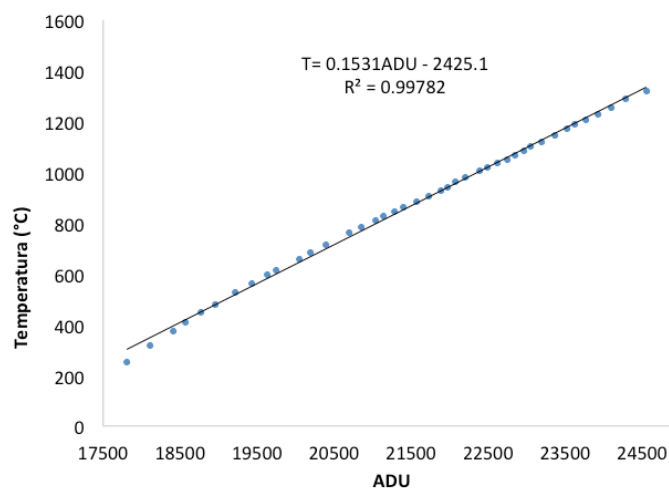


Figura 2.24 - Curva de calibração para medição de temperatura de silício cristalino para a câmara termográfica Xenics Gobi 640.

### Medida da distribuição de temperatura

A distribuição da temperatura de uma amostra durante várias fases do processo de cristalização é apresentada na figura 2.25. Na coluna da esquerda apresentam-se as distribuições de temperatura na amostra durante o processo de cristalização, numa fase intermédia com a zona fundida a meio do seu percurso e na fase final, quando a zona fundida se aproxima do bordo inferior. Na coluna da direita apresentam-se as distribuições de temperatura durante o processo de cozimentos depois da cristalização (e, portanto, sem zona fundida), na fase inicial com a zona mais quente junto do bordo inferior e na fase final, com a zona mais quente junto do bordo superior.

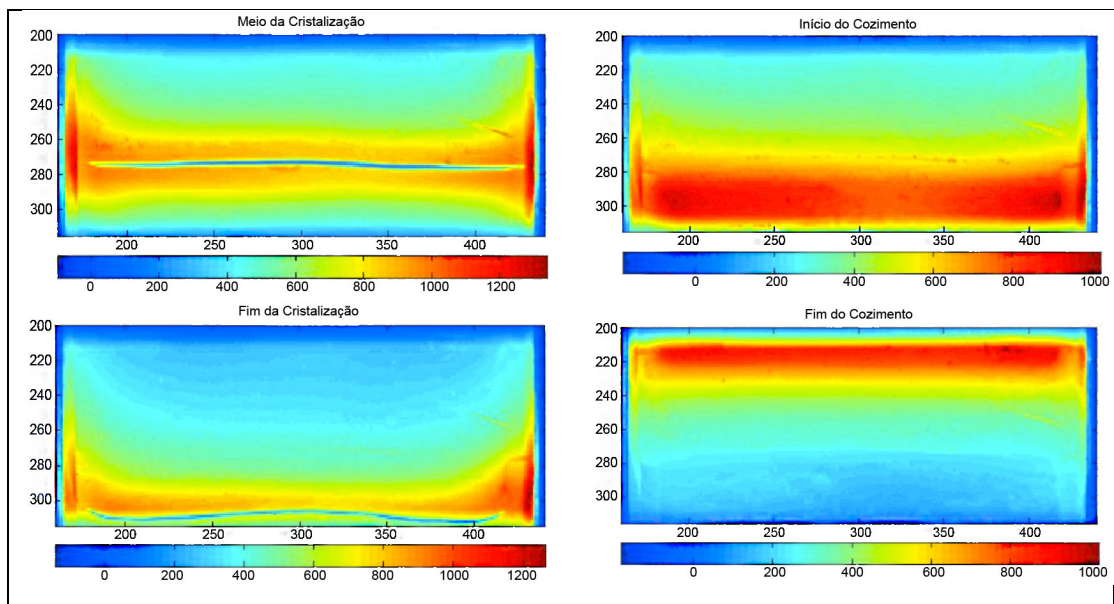


Figura 2.25 – Distribuição da temperatura aparente, estimada para emissividade constante, na amostra em diversas fases do procedimento experimental

Na interpretação destes resultados devemos tomar em consideração que o sensor não discrimina a fase do material; assim, como o silício líquido tem uma emissividade inferior à do silício sólido, a zona fundida é identificada pela quebra abrupta da temperatura aparente da amostra numa zona quente.

Os resultados experimentais revelam que a zona fundida não é linear apresentando uma pequena curvatura, sendo tipicamente mais alta no centro do que nos bordos. Este efeito está provavelmente associado às correntes de convecção da atmosfera do forno, mais desimpedido no centro da amostra do que junto dos elétrodos e também devido à progressiva desconcentração de radiação no centro da amostra devido ao encurvamento da superfície da amostra no decorrer da cristalização, reduzindo o gradiente térmico induzido pela lâmpada na zona central, responsável pelo transporte da zona fundida.

É também de notar que junto dos bordos, i.e., junto das placas dissipadoras onde não há concentração de corrente suficiente para a criação de material fundido, a distribuição de temperatura é mais uniforme, precisamente porque devido às placas dissipadoras, a corrente não se concentra, e também porque estão condicionas às trocas térmicas com o exterior por convecção e por troca radiativa. Este efeito é particularmente evidente na figura 2.26, que apresenta uma situação particular em que a zona fundida solidificou (presumivelmente por desfocagem da lâmpada auxiliar) e, depois de aumentada a corrente aplicada, se voltou a formar. A comparação entre as duas situações (figura da direita) mostra como a concentração de corrente na zona líquida 'arrefece' o resto da amostra. É ainda possível observar o efeito de erro de leitura de temperatura na região da zona fundida, associado ao processo de cálculo de temperatura pelo equipamento de termografia, que considera constante a emissividade do material sem distinção da sua fase.

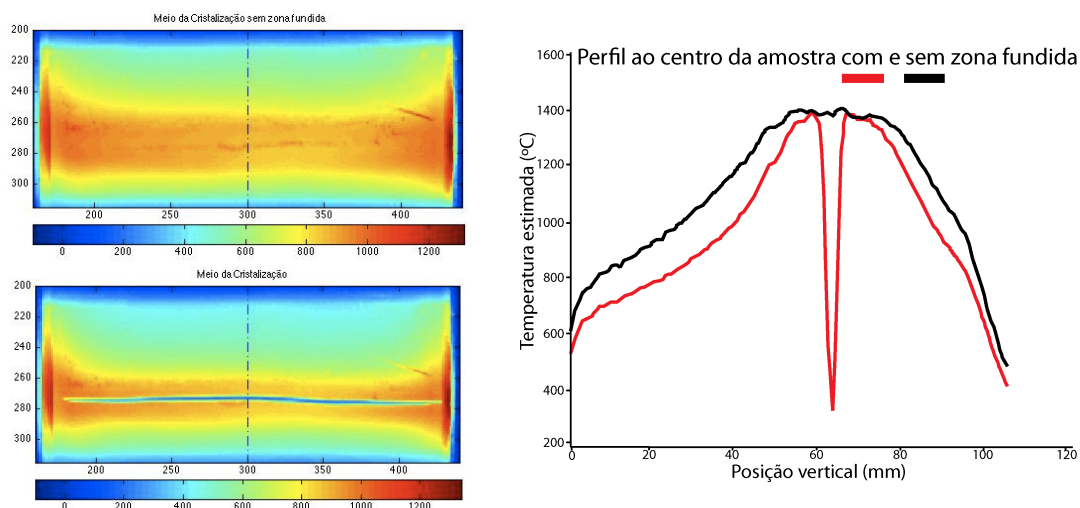


Figura 2.26 – Distribuição da temperatura aparente estimada para emissividade constante, na amostra antes da formação da zona fundida (imagem termográfica em cima e linha azul no gráfico à direita) e depois da formação da zona fundida (imagem termográfica em baixo e linha vermelha no gráfico à direita).

É, pois, natural que nas condições de cozimento após o processo de cristalização, em que a corrente aplicada foi reduzida de modo a não fundir material na amostra, mas a contribuir para o seu aquecimento de forma a libertar tensões residuais em regime plástico, a distribuição de temperatura seja menos abrupta com a zona quente a estender-se por alguns milímetros.

#### Evolução da distribuição da temperatura ao longo do processo

Dada a natureza dinâmica da cristalização, a amostra está sujeita a condições diferentes de temperatura nos seus diferentes pontos, o que contribui, por exemplo, para o padrão de oxidação não homogéneo e de incorporação de diferentes contaminantes.

À luz das observações já descritas nos pontos anteriores, é possível esboçar a história térmica a que a amostra está sujeita durante um ensaio, em duas regiões distintas: o início da cristalização (topo da amostra), e o final da cristalização (fundo da amostra), ambas representadas na figura 2.27. A análise destes esboços ajuda a melhor compreender as particularidades do processo experimental.

Na figura 2.27 são identificados os seguintes períodos ou fases do processo:

- Período de lavagem da atmosfera interna, sem aplicação de corrente elétrica na amostra, mas com a lâmpada auxiliar com 40 V aplicados, focada no topo da amostra, onde se iniciará a zona fundida;
- Período de subida progressiva da tensão aplicada na lâmpada até aproximadamente 80 V, quando o sistema resistência-corrente na amostra entra em regime de retroação positiva;
- Momento em que é alcançado o limite de corrente fixada na fonte de alimentação da zona fundida. O controlo em tensão passa a controlo em corrente (valor do limite entre 2 e 5 A);

- d) Período de subida em avanços discretos, da tensão aplicada à lâmpada até aos 220 V;
- e) Período de subida da corrente aplicada à amostra, até à formação de zona fundida e continuação até 2 a 3 A acima para alcançar a corrente de cristalização (18-22 A);
- f) Período de cristalização (movimento da lâmpada em direção à base da amostra);
- g) Momento em que se reduz a corrente na amostra para 10 A para extinguir a zona fundida quando esta se aproxima do limiar da amostra junto à base;
- h) Período de têmpera da amostra (recozimento), com o foco da lâmpada a deslocar-se de regresso ao topo da amostra, transportando a região de elevada densidade de corrente na amostra ao longo da mesma.
- i) Período de saída do foco da lâmpada da superfície da amostra pelo topo;
- j) Período de redução da tensão na lâmpada até 0 Volts com o foco já fora da amostra;
- k) Período de redução progressiva da corrente que atravessa a amostra com a fonte em controlo de corrente até 2 A;
- l) Fase final da experiência, sem lâmpada auxiliar e com fonte controlada em tensão já no seu máximo de 55 V, sem capacidade adicional de forçar corrente pela amostra.

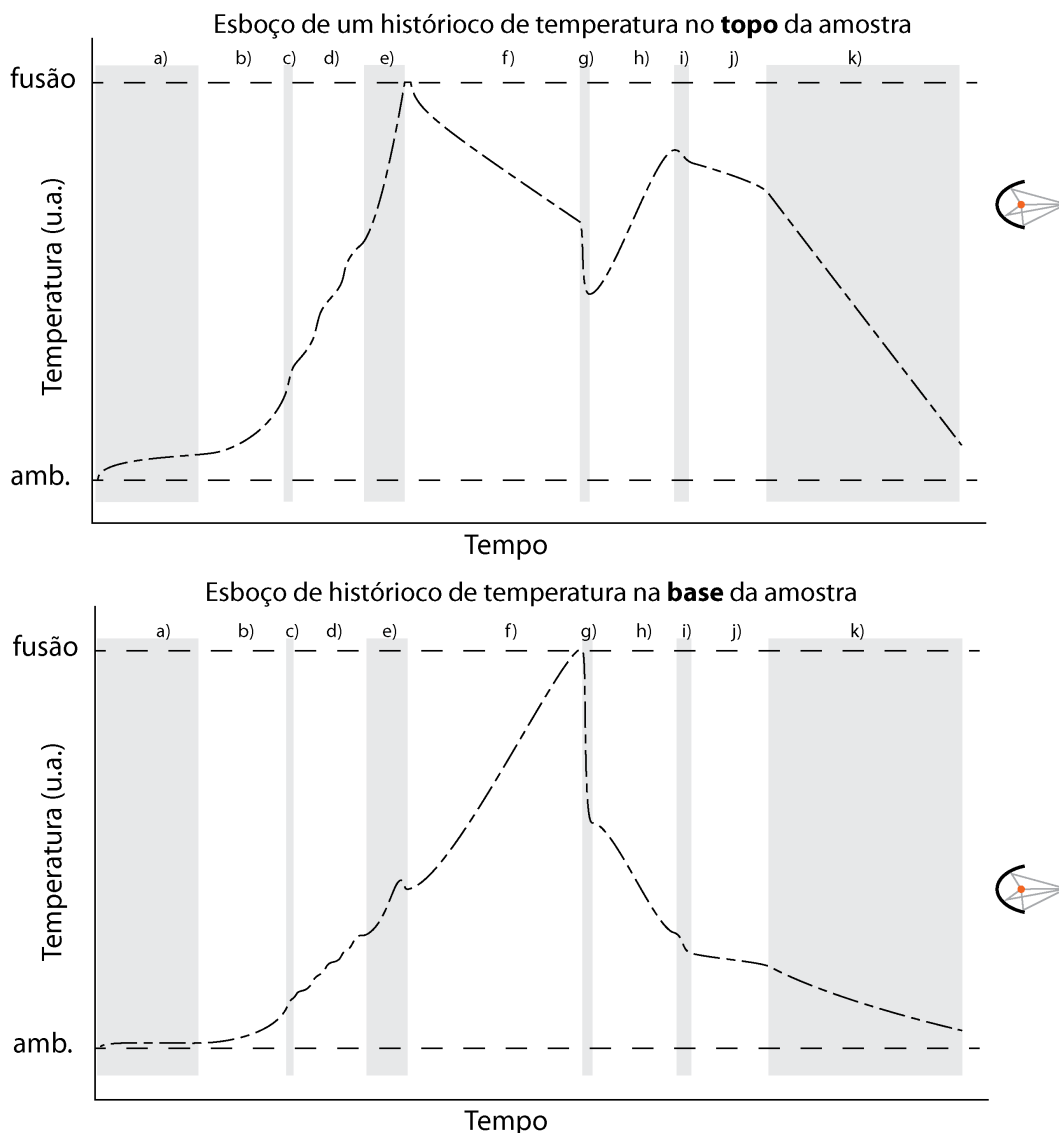


Figura 2.27 – Esboço da história térmica em duas regiões da amostra: no topo (em cima) e na base (em baixo). Destaque a cinza e branco de regiões sucessivas referentes a momentos específicos do processo experimental.

O procedimento global começa e termina com a lâmpada auxiliar junto ao topo da amostra, e considerando que esta arrasta consigo a região de elevada densidade de corrente, fica explicado que os momentos iniciais (**a**, **b**, **c**, **d** e **e**) e finais (**i**, **j**, **k** e **l**) apresentem temperaturas superiores no topo da amostra do que na base. O topo da amostra está, em média, sujeito durante mais tempo a temperaturas superiores, do que a base, o que é consistente com os padrões de oxidação da superfície observados.

O momento de formação da zona fundida (**e**) junto à base apresenta uma pequena bossa na temperatura. Tal deve-se à concentração súbita de corrente junto ao topo, reduzindo o alcance do calor de Joule dissipado na amostra de forma mais distribuída.



Durante a cristalização (**f**), com a zona quente, a deslocar-se para baixo, surge a inversão da temperatura, com a base a assumir uma temperatura superior ao topo. O período de recozimento (**h**) reverte então a situação, voltando o topo da amostra a apresentar temperaturas superiores à base.

As taxas de variação de temperatura no topo e na base (à parte do sinal contrário) não apresentam magnitudes equivalentes, sendo a da base superior por partir de um nível mais baixo, porque todo o pré-aquecimento decorre com a zona quente no topo e porque à medida que a zona fundida desce há transporte de calor, por convecção, para a atmosfera envolvente do topo, o que reduz a transferência de calor para a envolvente.

A natureza diversa do processo de aquecimento e arrefecimento é também interessante. O aquecimento é forçado pelo calor de Joule relativo à corrente que atravessa a amostra, e o arrefecimento é passivo, sujeito à condução térmica (que contribui para a retenção de calor nas zonas quentes devido à variação da condutividade térmica com a temperatura nos semicondutores) na amostra e às perdas radiativa e convectiva que dependem das condições da envolvente da superfície.

O período de redução final da corrente (**k**) apresenta uma descida de temperatura mais abrupta no topo do que na base porque a zona de maior densidade de corrente encontra-se junto ao topo, quer porque foi até lá transportada, quer devido ao efeito das correntes de convecção que a impedem de descer e também pelo efeito de dissipador, para o qual, toda a parte inferior da amostra contribui, e que não está compensado acima da amostra.

Na figura 2.28 são apresentados dados experimentais dos parâmetros elétricos de dois ensaios de cristalização, onde é possível identificar os vários momentos descritos anteriormente. Algumas diferenças entre os dois ensaios ajudam a clarificar e validar a interpretação que levou à sua construção.

A observação dos valores de condutância no decurso de um ensaio, permite-nos avaliar de forma estimada, a temperatura média da amostra, dada a relação direta da condutividade com a temperatura nos materiais semicondutores.

Relativamente à condutância global, os ensaios A e B apresentam elementos comuns, a escalas diferentes, que caracterizam o processo térmico que se passa na amostra:

- i) Pré-aquecimento - região de aumento de temperatura antes da fusão (**a**, **b**, **c**, **d** e **e**), promovida pelo aumento de potência na lâmpada auxiliar (**a**, **b**, **c** e **d**) e pelo aumento progressivo da corrente que atravessa a amostra(**e**).
- ii) Cristalização – período de máxima temperatura média, durante a cristalização (**f**) que forma uma torre no gráfico da condutância.
- iii) Relaxação - período de recozimento da amostra para libertação de tensões (**h**).
- iv) Arrefecimento final (**i**, **j**, **k**, **l**)<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> A fase i' na figura 2.28 chama a atenção à redução da corrente com a saída do foco da superfície da amostra.

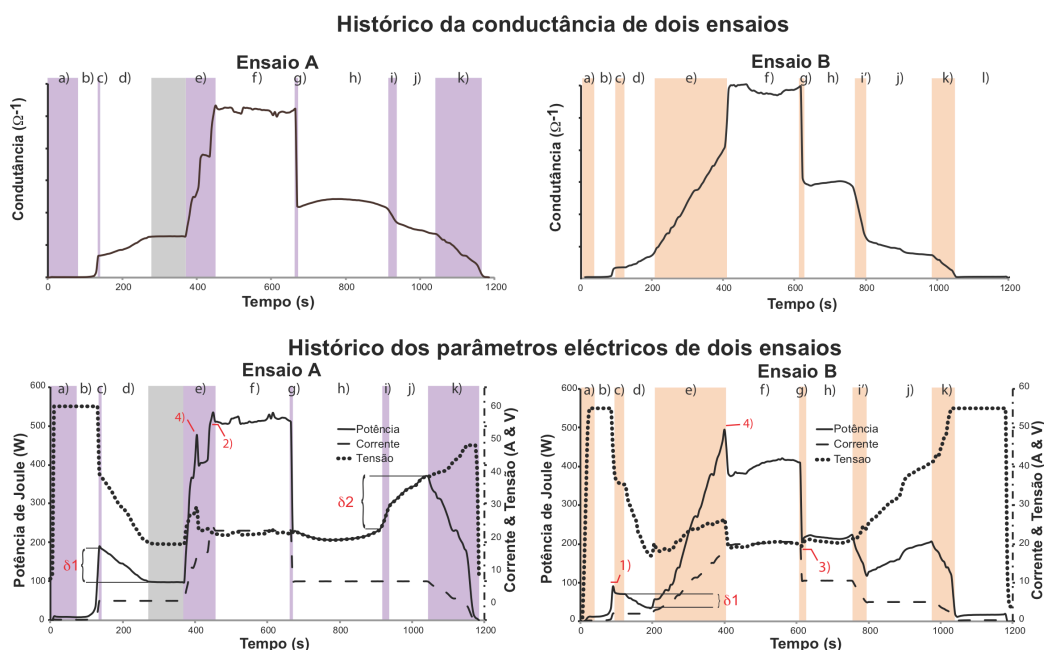


Figura 2.28 – Evolução dos parâmetros eléctricos medidos no decorrer de dois ensaios (esquerda e direita) com destaque de regiões sucessivas referentes a momentos específicos do processo experimental. Em cima representação da condutância média medida na amostra no decorrer dos ensaios. Em baixo representação da evolução dos valores de corrente (tracejado), tensão (pontilhado), e potência (linha). Destaque para o efeito no calor de Joule, do aumento da potência fornecida pela lâmpada auxiliar ( $\delta 1$ ).

A região de pré-aquecimento é composta de duas fases, de acordo com a fonte principal que intervém no aquecimento: lâmpada e calor de Joule. O aquecimento pela lâmpada é residual na fase de lavagem da atmosfera (a), tornando-se efetivo, quando se começa a aumentar a tensão na lâmpada com vista a atingir o ponto de instabilidade da resistência eléctrica na amostra em que o calor gerado entra num ciclo de retroação positiva com a corrente (b). Nesta fase, dada a limitação de corrente imposta pela fonte, a lâmpada continua a dominar o aquecimento subsequente. Este momento em que se inicia a retroação positiva, caracterizada por uma subida abrupta da corrente. Quando o seu valor máximo é atingido é possível observar um pequeno pico na potência 1) característico destes estados transitivos, que são discutidos mais à frente. Durante o período de elevação da tensão na lâmpada até aos 220 V (d), é possível observar uma redução na potência de Joule dissipada na amostra  $\delta 1$ , que representa a transferência da potência necessária para a manutenção da corrente constante, do calor de Joule para a potência radiada pela lâmpada. Logo aqui é possível observar a ineficiência da lâmpada como fonte de aquecimento, pois o valor  $\delta 1$  deduzido à potência de Joule (menor que 100 W), faz-se à custa de um incremento de aproximadamente 800 W aplicados à lâmpada.

O período de cristalização apresenta um significativo destaque no gráfico da condutância, desproporcional à temperatura, visto beneficiar do trânsito de fase sólida a fase líquida da zona fundida, que apresenta uma descontinuidade na relação com a temperatura. Este efeito explica a aparente contradição com a figura 2.27 onde as amplitudes de temperatura entre o período de fase líquida e os de fase sólida não são destacadas. É possível observar em ambos os ensaios um pico na potência e tensão,

gerado pela transição abrupta de condutividade devido à transição de fase. No ensaio A este pico tem menor destaque devido a subida posterior no valor de corrente, que arrasta a subida da potência, mas desta feita sem vir acompanhada de queda na tensão.

A relaxação é caracterizada por apresentar uma ligeira curvatura convexa na condutância, com curvatura invertida (côncava) no gráfico de potência (linha preenchida, em baixo). Isto é devido em parte ao baixo ponto de partida, consequência da redução súbita na corrente a partir de um perfil concentrado de corrente, com dissipação de calor muito localizada; em conjugação com a redistribuição de calor, coadjuvada pela deslocação forçada da zona quente, que leva ao aumento da condutância quando esta atravessa o centro da amostra, e uma nova redução da condutância, quando a mesma se aproxima do topo da amostra e a corrente, por força da geometria, se volta a concentrar. Este efeito é reforçado por, no centro da amostra, ser maximizada a incidência de radiação não focada, proveniente da lâmpada auxiliar, que é parcialmente perdida junto aos bordos da amostra contribuindo, portanto, para uma temperatura média da amostra superior quando a zona quente (leia-se lâmpada) atravessa o centro da mesma.

O motivo para não ser observado o mesmo efeito no ensaio A, deve-se a que o movimento da lâmpada auxiliar não tenha sido interrompido no ensaio A, ao passo que no ensaio B a lâmpada tenha parado no fim da cristalização e tenha demorado alguns segundos até ser reposta em movimento de novo.

A retirada da contribuição da lâmpada para o aquecimento, nos momentos **i)** e **j)** do ensaio A são acompanhados de uma subida de potência de Joule  $\delta 2$ , agora numa transição inversa à descrita anteriormente e destacada por  $\delta 1$ . No ensaio B, apesar de se observar o mesmo processo, o momento de saída do foco da lâmpada da superfície da amostra é acompanhado de uma redução da corrente **i')**, o que oculta temporariamente o fenómeno, que é retomado com a estabilização da corrente.

Neste contexto, vale considerar que na curva de potência do ensaio B se observa um pequeno ressalto após a redução de corrente (**g**), devido à redistribuição da mesma **3)**, de natureza equivalente, ainda que de sinal contrário, ao destacado por **1)** e **2)** em que se observam picos de potência, positivos, que retornam a um valor menor após a termalização da amostra. Este fenómeno ocorre associado a transições abruptas do valor de corrente. Num degrau de corrente ascendente, a amostra transita de um estado com determinada resistência elétrica (leia-se temperatura) para um estado transitório (pico) em que a potência dissipada sobe por força do incremento de corrente, mas a resistência mantém-se alta. Fruto do aumento de potência, a temperatura sobe fazendo baixar a resistência, que arrasta consigo a potência, num fenómeno com as características de um sistema de retroação negativa.

## 2.5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento e otimização da montagem e procedimento experimentais permitiu definir uma abordagem que demonstrou a possibilidade prática de concretização reproduzível do conceito de cristalização de amostras planas de silício cristalino com uma zona fundida elétrica.

A caracterização do processo identifica a sua assinatura elétrica, com a formação da zona fundida elétrica por um processo abrupto de retroação positiva por concentração das linhas de corrente com o aumento de temperatura.

Mostrou-se que a largura da zona fundida elétrica pode ser estimada inequivocamente a partir da medida dos parâmetros elétricos que promovem a sua formação.

A caracterização por termografia da distribuição de temperatura na amostra nas diferentes fases do processo de formação, varrimento e extinção da zona fundida elétrica contribui para a descrição e compreensão da concretização experimental do conceito, em particular quando se considera em simultâneo com a caracterização dos parâmetros elétricos.

Uma vez estabelecido o processo de cristalização por zona fundida elétrica, interessa agora avaliar as propriedades do material cristalizado. É este o objeto de estudo do capítulo 3.

### 3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL CRISTALIZADO

Durante o processo de cristalização, o material está sujeito alterações das suas propriedades físicas a começar pela redefinição da sua estrutura cristalina. A passagem do material por uma fase líquida induzida termicamente, expõe o material cristalizado a uma história térmica responsável por importantes alterações mecânicas e elétricas relativamente ao material original.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

##### 3.1.1 Estrutura cristalina

As amostras cristalizadas apresentam estruturas cristalinas que tendem a reproduzir a estrutura sólida na interface sólido-líquido que age como semente, à semelhança de outros métodos de solidificação direcionada [17] [31]. Em geral, as fronteiras de grão apresentam pequenos ângulos relativamente à direção de cristalização. A figura 3.1 ilustra uma amostra típica cristalizada pelo método da zona fundida elétrica. Com o avanço da frente de cristalização a probabilidade de surgirem centros de nucleação aumenta e observa-se o aparecimento de novos cristais e fronteiras de grão.

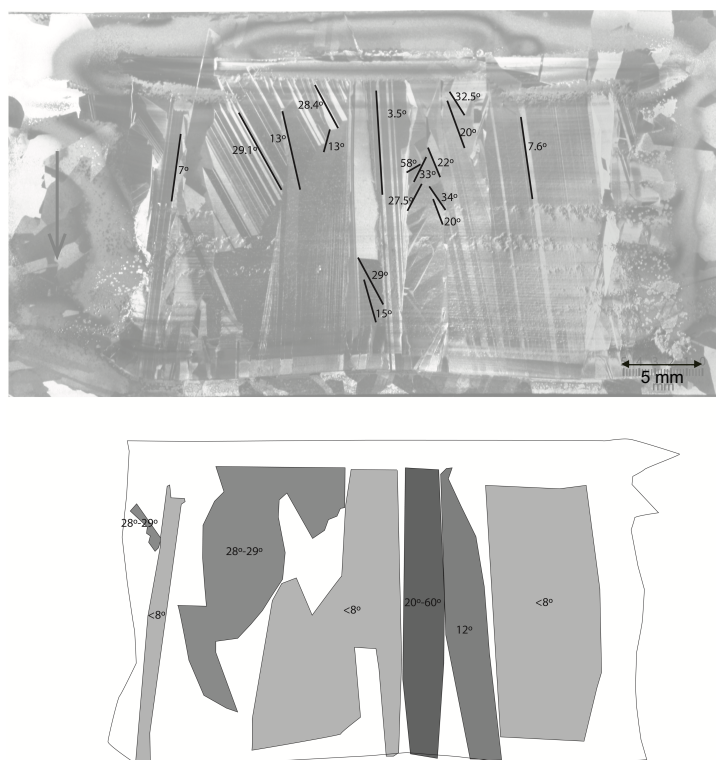


Figura 3.1 – (Em cima) imagem de uma amostra recristalizada de cima para baixo com destaque para os ângulos das fronteiras de grão em relação à direção de cristalização. (Em baixo) representação da zona recristalizada com regiões destacadas de acordo com os ângulos das fronteiras de grão em relação à direção de cristalização.

### **3.1.2 Deformação das amostras**

A deformação das amostras pode ser observada em duas dimensões diferentes, a deformação do segmento plano da amostra original e a deformação local da superfície da amostra. Os fatores na origem de uma e de outra, embora contribuam para os resultados em ambas as escalas, têm contribuições mais significativas e visíveis numa ou noutra escala.

#### **3.1.2.1 Deformação do plano**

As amostras cristalizadas apresentam uma deformação evidente resultante de um processo que se inicia durante o pré-aquecimento e se consolida durante a fusão e cristalização. A deformação começa por ocorrer devido à dilatação do material a elevada temperatura. De facto, numa fase preliminar do desenvolvimento do processo de cristalização por zona fundida elétrica, verificou-se que a deformação do material durante o processo de fusão era tão intensa, local e abrupta que provocava o esticar da superfície do silício líquido ao ponto de romper a zona fundida. Esse efeito foi minimizado com a desfocagem parcial da lâmpada de aquecimento auxiliar, aumentado a temperatura da amostra, o que provoca a deformação da amostra logo durante a fase de aquecimento.

Quando a zona fundida percorre a amostra, a curvatura do solidificado em contacto com o fundido é reproduzida. Dependendo da distância ao bordo do início da cristalização, será visível um ângulo mais ou menos agudo entre o material cristalizado e o material original não cristalizado.

O processo de deformação é complexo por envolver um perfil térmico variável no tempo e por envolver transições de fase. De uma forma geral a deformação de um material sujeito a alta temperatura de forma homogénea, dá-se por dilatação. Se a dilatação for limitada por constrangimento externo, o material acumula tensão internamente. O material reage à acumulação de tensão de diversas formas:

- i) a tensão numa dimensão pode ser aliviada por deformação elástica numa outra dimensão, levando, um segmento reto a deformar-se num segmento curvo (figura 3.2a) ou uma superfície plana a tornar-se numa superfície curva cilíndrica (figura 3.2b);
- ii) a estrutura interna pode ser rearranjada levando à formação de defeitos na estrutura cristalina;
- iii) caso as tensões ultrapassem as forças de ligação interatómicas, atinge-se a rutura do material.

Tomando em atenção a deformação elástica, pode-se entender o efeito de um campo não homogéneo de temperaturas numa superfície plana modelando em primeira aproximação a superfície a um conjunto de segmentos retos independentes entre si (figura 3.3). Nesse caso, a dilatação térmica revela-se pelo encurvamento normal ao plano, e define um perfil caracterizado pelas flechas de cada segmento. O arco formado por cada segmento representa a forma mais relaxada possível para as constrições a que está sujeito no momento.

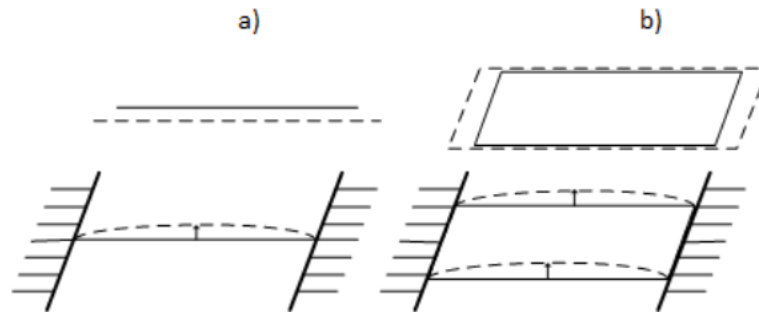


Figura 3.2 - Efeito da constrição à dilatação. Forma original representada por linha preenchida. Forma dilatada representada por linha tracejada. No topo representação das deformações sem constrições. Em baixo representação do efeito da constrição. a) Elemento linear com constrição ao comprimento. b) Elemento de superfície com constrição ao comprimento.

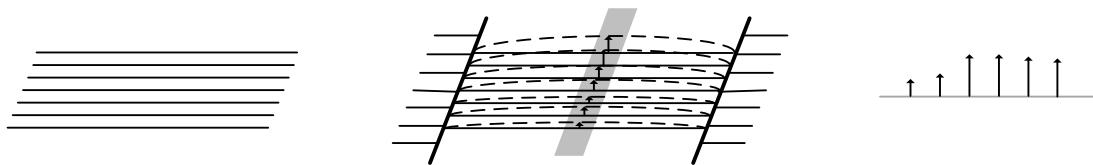


Figura 3.3 - Modelação de uma superfície plana por segmentos retos (esquerda), Efeito de constrição no comprimento e sujeição a um campo de temperaturas heterogêneo (centro). Representação das flechas de deformação dos vários segmentos (direita).

Na figura 3.4 está representada a flecha de deformação em função da temperatura para o silício com coeficiente de dilatação linear constante e aproximação da curva de deformação a um arco de circunferência. É possível observar que acima dos 400 °C a relação é, em boa aproximação, linear.

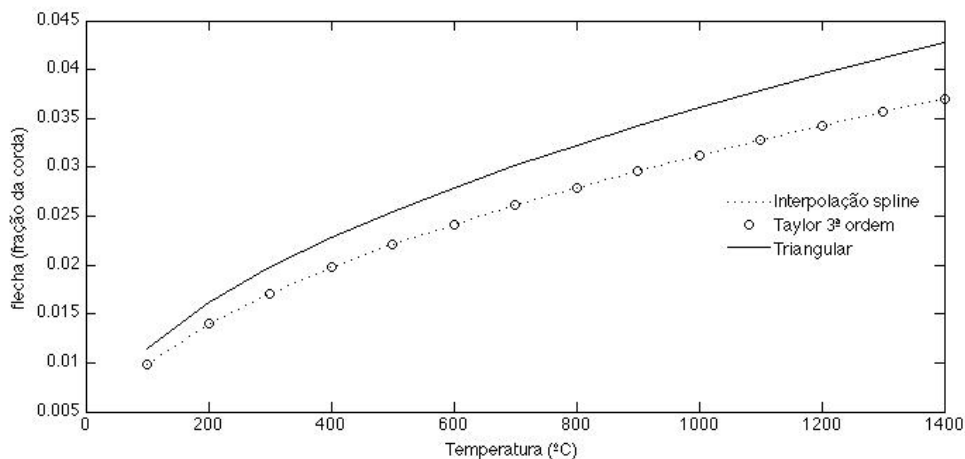


Figura 3.4 - Flecha de deformação de um segmento de reta unitário em função da temperatura. Solução aproximação da deformação a um triângulo (linha cheia) e a um arco de circunferência (pontado e círculos) resolvidos por interpolação e por desenvolvimento de Taylor de 3º ordem.

Para um perfil térmico de gradiente constante (figura 3.5, esquerda) o perfil da deformação real é bem aproximado pelo perfil de deformação modelado por segmentos retos, que por sua vez é bem aproximado pelo perfil térmico.

Na ausência de um gradiente térmico constante, o perfil de deformação real vai-se afastar do perfil modelado por segmentos e esse desvio é internalizado por aumento de tensão (figura 3.5, direita).

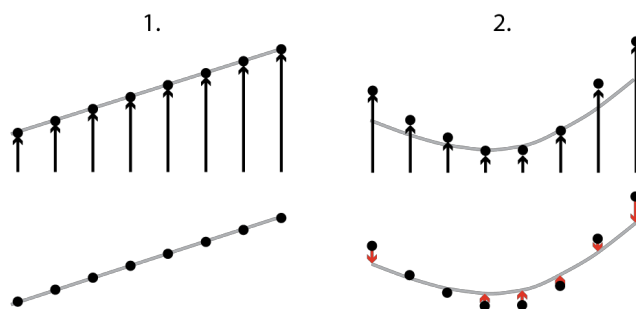


Figura 3.5 - Contraste entre perfil de deformação real (linha cinza) e perfil de deformação modelado por segmentos (pontos negros), numa situação de  $\nabla^2 T = 0$  (esquerda) e de  $\nabla^2 T \neq 0$ .

No caso do processo de cristalização por zona fundida elétrica, a história da deformação começa ainda antes da formação do capilar. Durante o pré-aquecimento, a corrente elétrica contribui para aquecer uma zona extensa da fita, levando-a a dilatar-se, e por estar estrangida nas arestas laterais, deforma-se na direção da normal ao plano da fita. (figura 3.6, 1-2). A partir de certa temperatura, a deformação reduz-se por se ter atingido uma fase plástica, com a produção de deslocações a relaxar as tensões internas.

A formação da zona fundida elimina a interação entre os sólidos adjacentes à zona permitindo-lhes assumir uma forma mais relaxada (figura 3.6, 3). O avanço da zona fundida ao longo da amostra cria material solidificado, sem tensões, que reproduz a forma do material sólido adjacente termicamente deformado. Simultaneamente, depois da sua passagem, o afastamento da zona fundida arrasta consigo a fonte de calor de efeito de Joule reduzindo a temperatura, e o material começa a contrair de volta à forma original (plana) mas desta vez arrastando consigo o material cristalizado com a sua forma dilatada (curva), ficando os dois em situação e tensão (figura 3.6, 4-5).

O avanço da zona fundida faz elevar a temperatura do material à sua frente levando-o a dilatar-se a partir da sua fase elástica. Com a aproximação do fim da fita, o material à frente do capilar está, em média, cada vez mais quente devido à carga térmica existente na região recentemente cristalizada e por redução da região ainda por cristalizar. A dilatação vai assim sendo cada vez mais extensa até se atingir a aresta e se extinguir a zona fundida (figura 3.6, 6). Assim, a flecha da zona de início da cristalização e a da zona de final de cristalização apresentam sentidos opostos.

O recozimento final com a passagem de calor (efeito joule e radiação concentrada) sobre toda a amostra permite redistribuir as tensões acumuladas embora aumenta a deformação média (figura 3.6, 6-7-8).



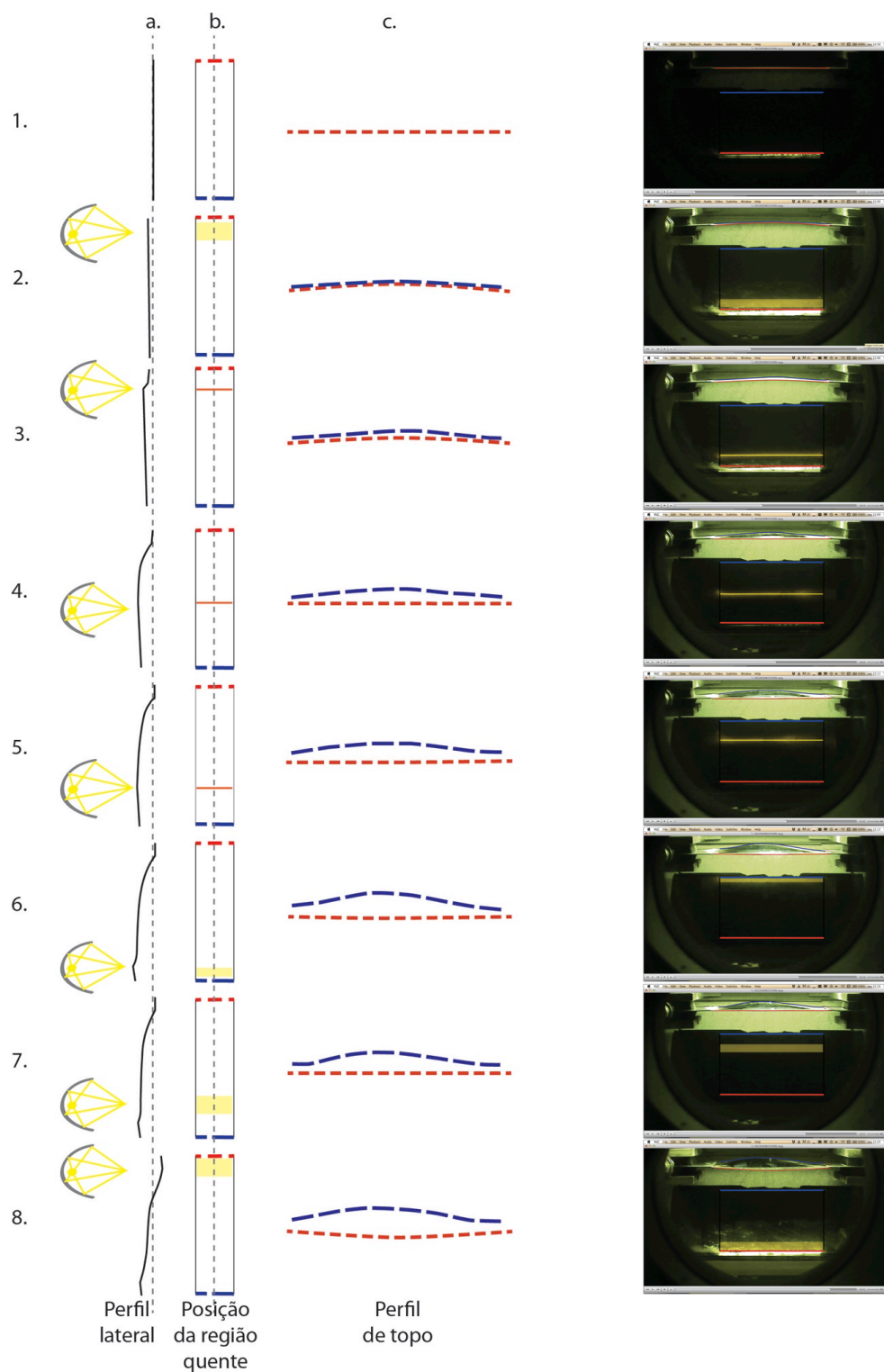


Figura 3.6 - Esquerda: a) perfil do corte vertical central, b) posicionamento da zona quente na altura da amostra (topo a vermelho, base a azul), c) perfil de topo dos extremos da amostra (topo a vermelho, base a azul). Direita: Imagem da experiência com visão real de topo (no topo) e imagem frontal refletida. (em baixo). Destaque da aresta do topo (vermelho) e aresta da base da amostra (azul).

Para quantificar a deformação da amostra procedeu-se à sua digitalização 3D por fotogrametria. O processo de fotogrametria baseia-se no reconhecimento de pontos de uma superfície em fotografias obtidas de diversos ângulos, que correlacionando as

suas posições relativas nas diversas fotografias identifica a cota de cada ponto. O *software* utilizado *PhotoModeler Scanner* calcula a nuvem de pontos e tem de receber como entrada, três imagens de um plano padrão (figura 3.7, esquerda) adquirido pelo mesmo sistema ótico (máquina fotográfica e lente) para calibração da deformação ótica do sistema de aquisição.

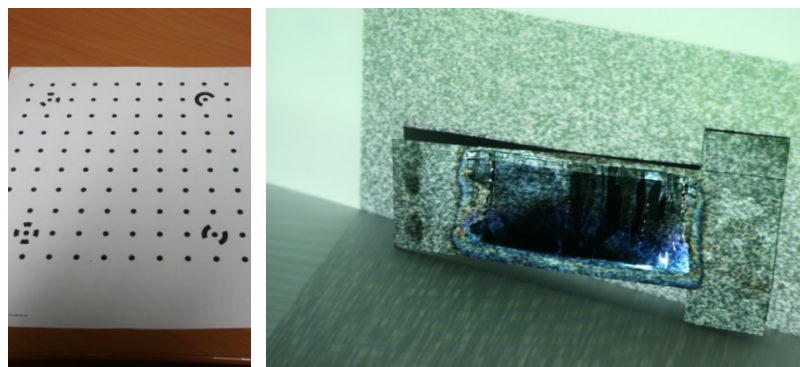
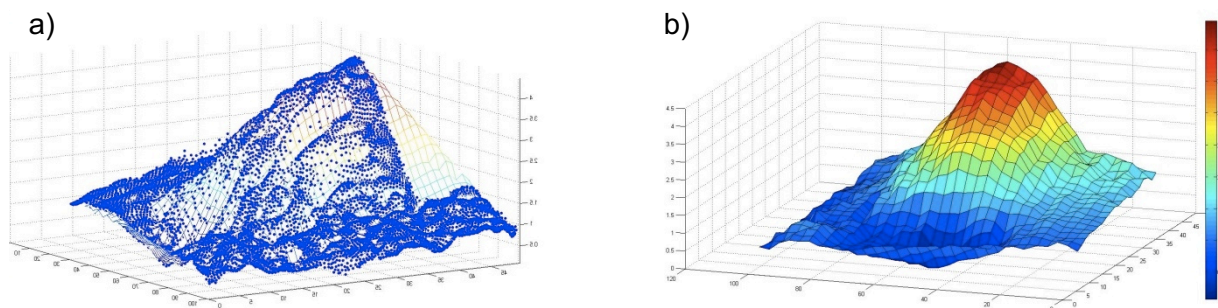


Figura 3.7- (Esquerda) superfície padrão utilizada para calibração do sistema ótico, (direita) amostra com projeção de padrão aleatório para identificação de pontos na superfície.

Este processo que é normalmente aplicado em medições de grande escala e em superfícies com textura facilmente discriminável. Para lidar com a natureza das amostras, polidas e espelhadas, foi necessário projetar um padrão aleatório sobre as mesmas para possibilitar a identificação de pontos na superfície. A figura 3.7, direita, apresenta os detalhes da montagem experimental.

A partir do modelo 3D criado, foi obtida uma nuvem de pontos (figura 3.8a) e, por interpolação, uma descrição parametrizada da superfície, o que permite determinar a curvatura média (ou a curvatura gaussiana da superfície).

Podemos observar que se formam duas “bolhas” com convexidade opostas. A região com maior deslocação em relação ao plano inicial (conservado pelas placas dissipadoras) corresponde ao final da zona fundida. A região que apresenta maior curvatura e deformação relativa à vizinhança é a correspondente ao início da cristalização (identificável pela cor azulada do filme de óxido na figura 3.8).



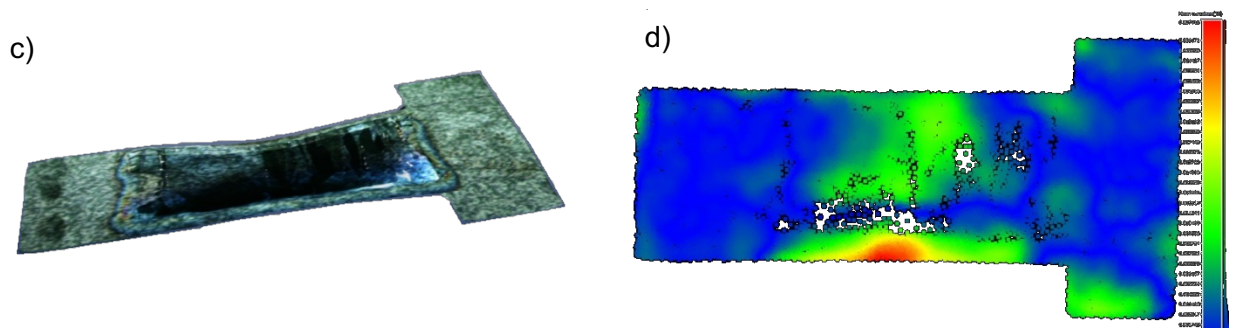


Figura 3.8 - Dados topográficos da amostra. a) Nuvem de pontos de parâmetros de cota, b) destaque da deformação, c) imagem da amostra com o padrão aleatório e d) destaque da curvatura na amostra.

É interessante notar que a deformação inicial é na direção da lâmpada de aquecimento auxiliar. Este comportamento está associado aos diferentes comprimentos da zona fundida nas duas faces da amostra, conforme ilustrado na figura 3.9.

Em outras amostras a deformação registou-se na direção oposta o que sugere que a fita seja demasiado fina para apresentar diferenças sistemáticas de temperatura ao longo da espessura da amostra que dominem de forma sustentada sobre todos os restantes fatores a definição da direção de deformação, podendo ser suplantada por exemplo por pequenos desalinhamentos nos elétrodos que fixam a amostra.

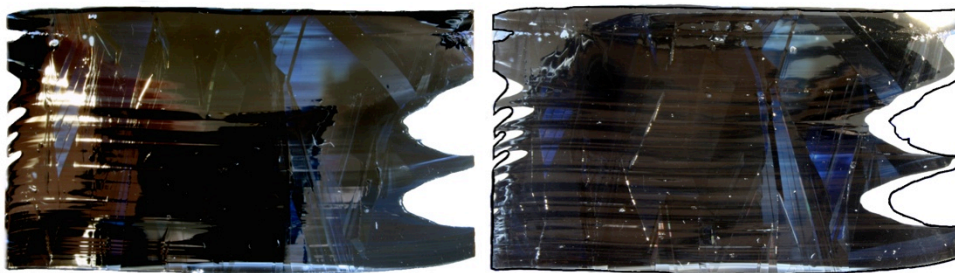


Figura 3.9 - Aspeto e perfil da zona cristalizada. À esquerda é apresentada a face exposta à lâmpada com inversão esquerda-direita. À direita é apresentada a face contrária à lâmpada com realce a linha preta do perfil da zona cristalizada na face da lâmpada. Direção de cristalização de cima para baixo.

### 3.1.2.2 Deformação local da superfície

Após a cristalização, as amostras apresentam uma superfície polida onde é fácil identificar estruturas cristalinas, mas também outros elementos que alteram a regularidade da superfície, para além da sua já discutida curvatura.

Os elementos de irregularidade mais obviamente identificáveis são as linhas colineares com a zona fundida que se podem observar ao longo das amostras. Estas linhas são indicadoras da ocorrência de pelo menos três eventos distintos:

- i) variação da velocidade de avanço da zona fundida,
- ii) variação da corrente injetada no capilar,
- iii) perturbações nas extremidades do capilar fundido.

As perturbações na regularidade das superfícies podem ser registadas pelo perfil de espessura da zona cristalizada com um sistema de medição de perfis de espessura baseado num sistema de medida diferencial [32], ilustrado na figura 3.10.

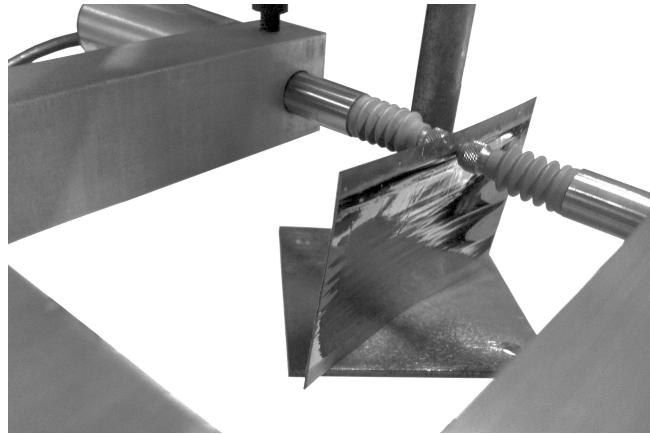


Figura 3.10 - Pormenor da amostra entre as sondas, apoiada pela plataforma de translação da amostra.

Amostras com curvatura produzem erros de leitura associados ao ângulo de desalinhamento entre o plano perpendicular ao eixo das sondas e a tangente à superfície em medição, como representado na figura 3.11 onde o espaçamento  $\Delta$  entre as sondas esféricas de raio  $r$  resulta do desalinhamento de ângulo  $\alpha$ . A equação 3.1 define o cálculo do desvio  $\Delta$  em função do ângulo  $\alpha$  e do  $r$  raio das sondas.

$$\Delta = 2 \times (\sqrt{r^2 + (\tan \alpha)^2} - r) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Para sondas de 3 milímetros de diâmetro curvaturas com  $\alpha = 30^\circ$  introduzem desvios de  $200\mu\text{m}$ , valor da ordem da espessura das próprias amostras.

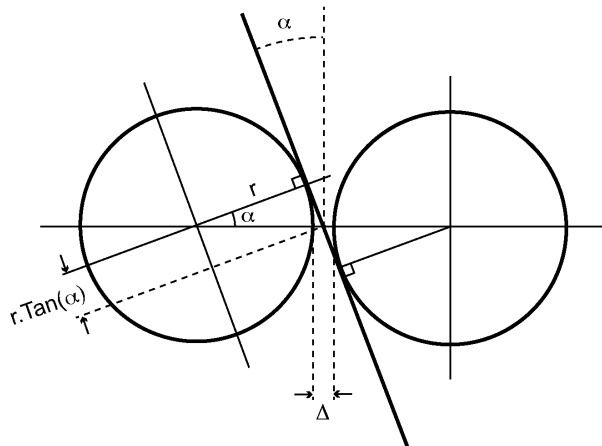


Figura 3.11 - Representação geométrica do espaçamento entre sondas devido a um ângulo alfa entre normal ao plano da amostra a direção de movimento das sondas.

Assim para obter um perfil de espessuras que evite o erro associado à deformação da amostra, foi desenvolvido um sistema de translação micrométrico para, empurrando, forçar o avanço da amostra entre as sondas. A medição de cada ponto é feita com a amostra livre para acomodar a normal ao elemento de área medido com a direção definida pelo movimento longitudinal dos sensores. Este objetivo é alcançado garantindo que, durante cada medição, o movimento da amostra se encontra livre de todos os constrangimentos além da fixação pelas sondas.

A implementação está ilustrada na figura 3.12, onde está esquematizado o sistema desenvolvido em que um módulo microcontrolador Arduino Uno intermedeia a



aquisição de leituras e o avanço da amostra. Para que as leituras se façam com a amostra livre, o software desenvolvido permite definir o modo de avanço para que, após a amostra ter sido empurrada a distância pré-designada para o passo de leitura, a plataforma de apoio regrida 500  $\mu\text{m}$  para libertar a amostra de constrangimentos.

O software desenvolvido permite personalizar cada medida nos seguintes parâmetros:

- i) Extensão total da medida (mm)
- ii) Passos de leitura ( $\mu\text{m}$ )
- iii) Direção do avanço (subir ou descer)
- iv) Medidas com amostra fixa ou solta (regressão de 500  $\mu\text{m}$ )

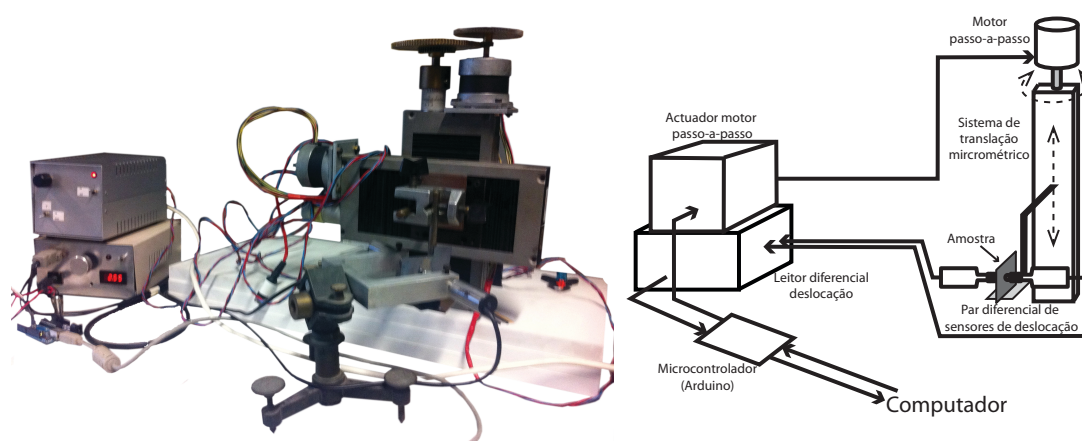


Figura 3.12 - Imagem do aparo de medição de perfis de espessura (esquerda). Esquematisação do sistema de medição de perfis de espessura com identificação dos fluxos de sinal e dados (direita).

A reprodutibilidade dos perfis medidos é adequada. A figura 3.13 representa os resultados obtidos para 5 leituras de perfil da mesma amostra. As diferenças observadas estão associadas aos pequenos desvios relativos ao ponto de início de cada perfil.

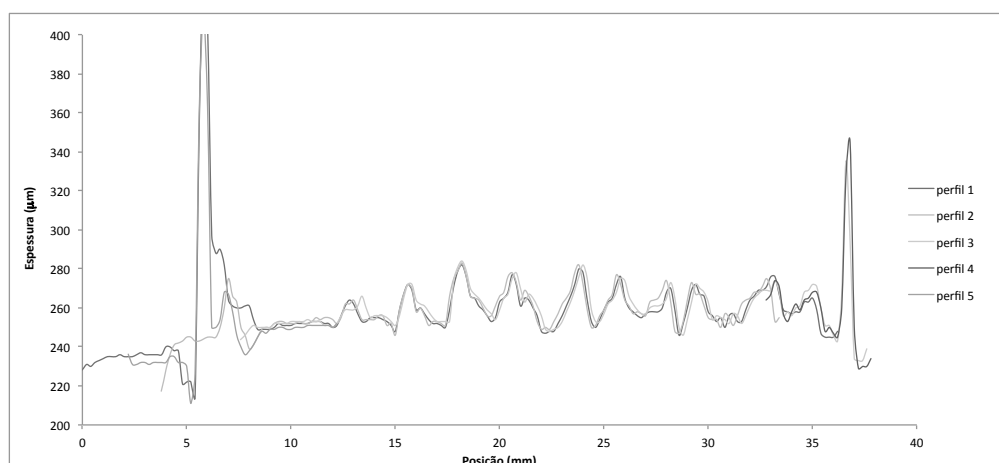
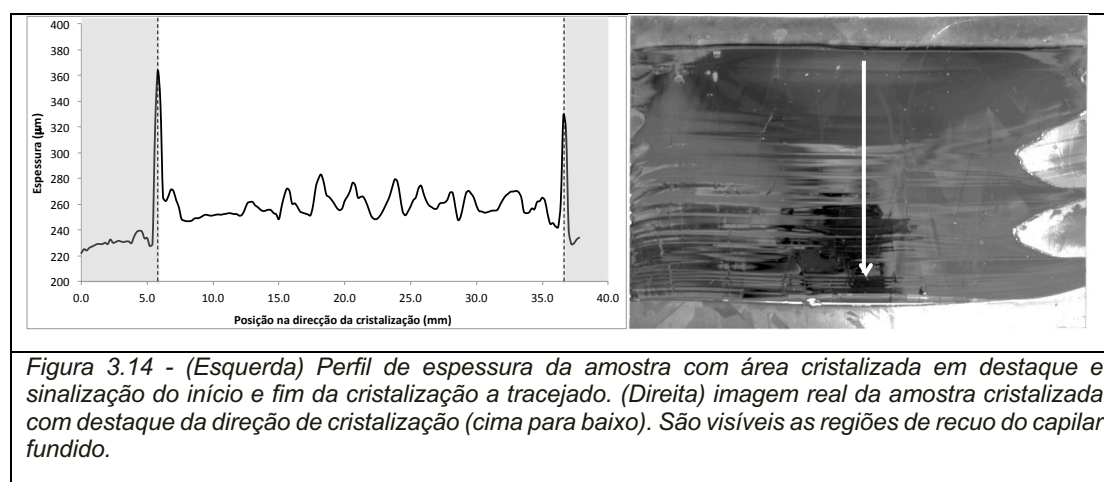


Figura 3.13 -Representação de 5 leituras de perfis numa amostra

Com este método, foram registados os perfis de espessura de um conjunto de amostras cristalizadas por zona fundida eléctrica. A figura 3.14 apresenta um resultado típico. Podemos observar uma variação súbita da espessura associada à formação e

à extinção da zona fundida. Para a região central da região cristalizada, as flutuações de espessura tipicamente são inferiores a  $\pm 10\%$  da espessura média da amostra.



### 3.1.3 Tensões residuais

As tensões residuais que resultam do processo de cristalização são um elemento determinante da sobrevivência (*yield*) das amostras à manipulação e um indicador do nível de tensões a que as amostras estiveram sujeitas durante a sua fase plástica que contribui para a geração e multiplicação de defeitos na amostra, em particular, deslocações, que vão ter impactos relevantes nas propriedades elétricas do material.

A plasticidade ocorre pelo aumento significativo da mobilidade das deslocações quando estas são sujeitas a tensões. O aumento das tensões a uma temperatura fixa, não afeta significativamente a mobilidade das deslocações.

O processo térmico a que as amostras são sujeitas cria tensões mecânicas no material. Para que o material mantenha a integridade física, parte das tensões é aliviada por alterações macroscópicas e microscópicas no material, quer por deformação topográfica, discutida na secção anterior, quer por promoção de defeitos cristalográficos, em particular com a produção de deslocações, assunto abordado na secção seguinte.

### Imagiologia de Birrefringência no Infravermelho (IBI)

As tensões residuais foram determinadas por fotoelasticidade no infravermelho [33]. Este método baseia-se na variação da birrefringência do silício com a tensão, de acordo com a expressão

$$n_1 - n_2 = C(\sigma_1 - \sigma_2) = C2\tau_{max} \quad \text{Eq. 3.2}$$

em que  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração principais,  $C$  o coeficiente fotoelástico ( $1.82 - 3.09 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ , dependendo da orientação cristalográfica) e  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  as componentes principais da tensão no plano da amostra enquanto  $\tau_{max}$  é o máximo da tensão de corte.

Foram obtidas imagens de 6 amostras cristalizadas por zona fundida elétrica com dimensões 100x30 mm (região cristalizada 60x30 mm, pois foram utilizadas duas placas dissipadoras com 20 mm cada) com velocidades de cristalização diferentes. Em algumas das amostras o mapa de tensões residuais resulta da justaposição de imagens sucessivas. A figura 3.15 representa esquematicamente a montagem experimental assim como as características relevantes dos diferentes componentes óticos utilizados.

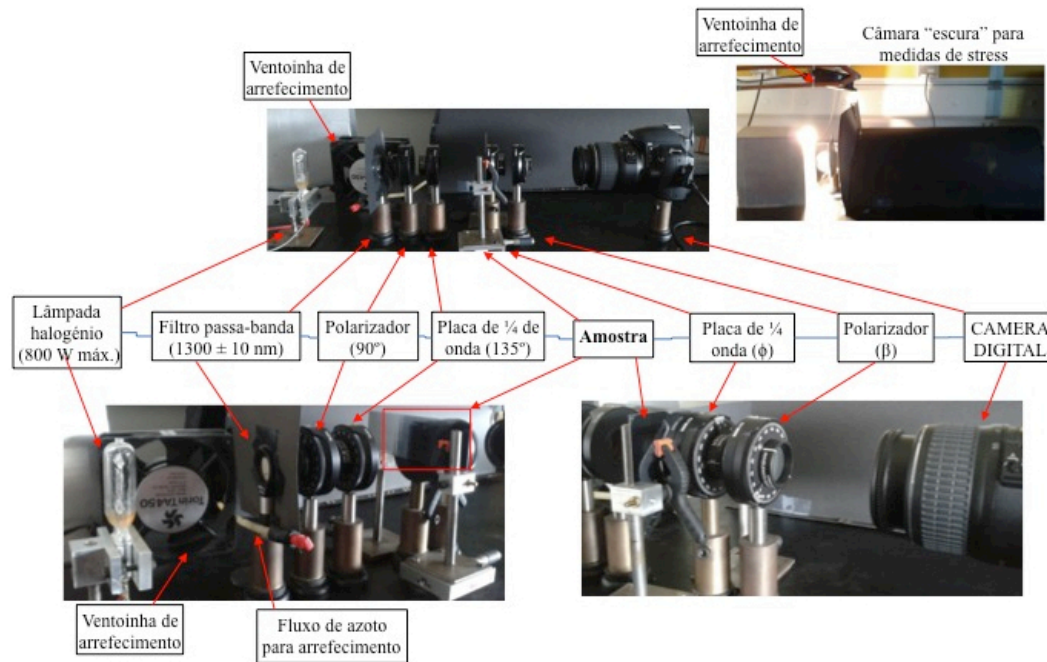


Figura 3.15 - Montagem experimental para medida de tensões residuais por birrefringência.

A intensidade medida  $I_{(x,y)}$  pode ser descrita pela equação

$$I_{(x,y)} = I_0 + I_m \sin[2(\beta - \phi)] \cos \delta + I_m \cos[2(\beta - \phi)] \sin[2(\phi - \theta_n)] \sin \delta \quad \text{Eq. 3.3}$$

em que  $I_0$  corresponde a radiação de fundo,  $I_m$  representa a radiação emergente do analisador,  $\phi$  e  $\beta$  são a rotação do polarizador e do analisador, respetivamente,  $\delta$  a diferença de fase induzida pela tensão do material, que se pretende determinar, e  $\theta_n$  o ângulo isoclínico que indica a direção das componentes da tensão relativamente aos eixos de referência.

Produzindo várias imagens com combinações de rotação dos ângulos dos polarizadores de acordo com a tabela 3.1, podemos determinar o ângulo isoclínico, e a desfasagem, que permite determinar a tensão de corte máxima (ou diferença entre as componentes principais da tensão) pelas equações 3.4 e 3.5.

Tabela 3.1 Combinações dos ângulos  $\phi$  e  $\beta$  usados para o cálculo do stress

$\phi$	$\beta$	Output
0	$\pi/4$	$I_1 = I_0 + I_m \cos \delta$
0	$3\pi/4$	$I_2 = I_0 - I_m \cos \delta$
0	0	$I_3 = I_0 - I_m \sin 2\theta_n \sin \delta$
$\pi/4$	$\pi/4$	$I_4 = I_0 + I_m \cos 2\theta_n \sin \delta$
$\pi/2$	$\pi/2$	$I_5 = I_0 + I_m \sin 2\theta_n \sin \delta$
$3\pi/4$	$3\pi/4$	$I_6 = I_0 - I_m \cos 2\theta_n \sin \delta$

$$\theta_n = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{I_5 - I_3}{I_4 - I_6} \right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

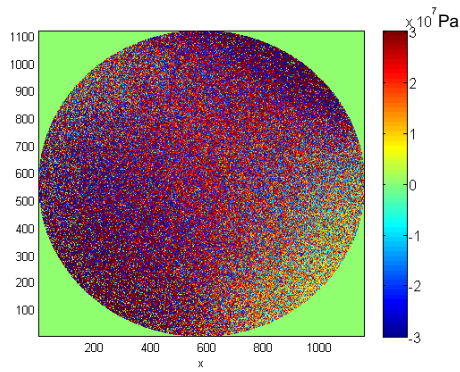
$$\delta = \tan^{-1} \left( \frac{I_5 - I_3}{I_1 - I_2} \sin 2\theta_n \right) = \tan^{-1} \left( \frac{I_4 - I_6}{I_1 - I_2} \cos 2\theta_n \right) \quad \text{Eq. 3.5}$$

O procedimento experimental consiste, portanto, na obtenção das 6 imagens, que são convertidas para uma escala de cinzentos de 16 bits (65536 *intensity range*) com uma resolução de cerca de 23  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . Foi desenvolvida uma rotina em Matlab para determinar os mapas de tensão a partir das imagens obtidas. Os resultados são apresentados na figura 3.16.

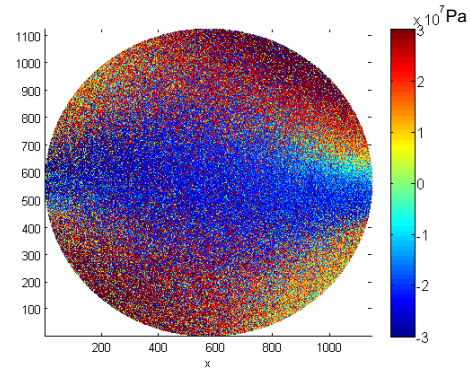
A validação do método foi feita através da compressão (F) de um disco de silício monocristalino com 28mm de diâmetro (d) e 235  $\mu\text{m}$  de espessura (t). Foi considerado um valor de coeficiente fotoelástico entre 1,80 e 3,09  $\times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . A solução analítica prevista pela teoria da elasticidade linear e isotrópica é dada pela equação 3.6.

$$\sigma_x - \sigma_y = \frac{8F}{\pi t d} \left[ \frac{d^4 - 4d^2 x^2}{(d^2 + 4x^2)^2} \right] \quad \text{Eq. 3.6}$$

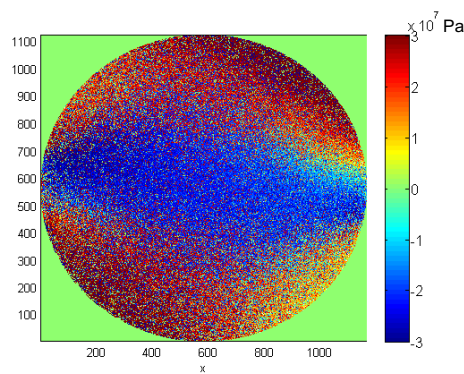




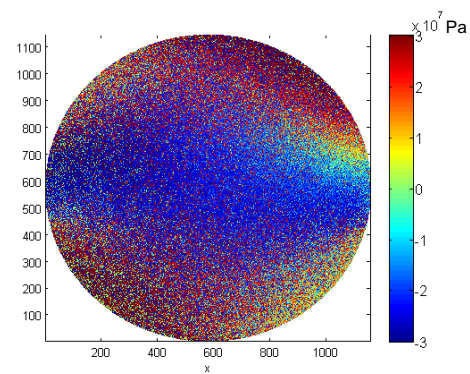
**a) Sem aplicação de tensão exterior**



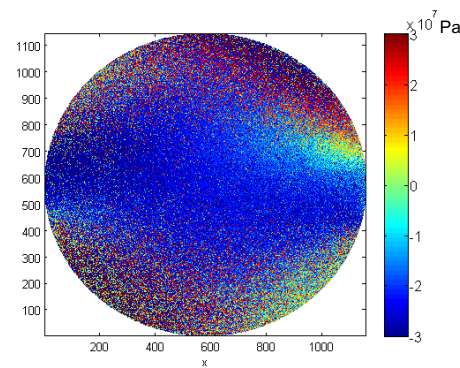
**b)  $F = 14,2$  N**



**c)  $F = 16,6$  N**



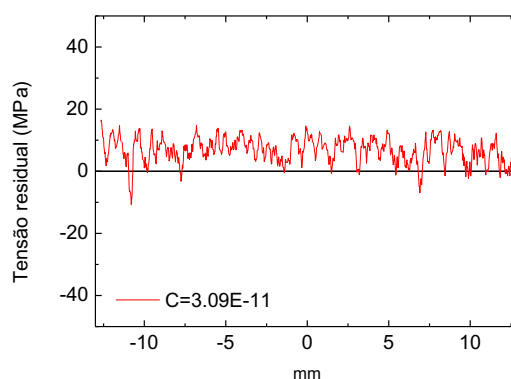
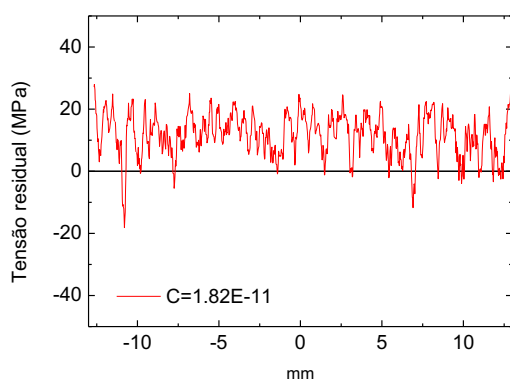
**d)  $F = 21,4$  N**



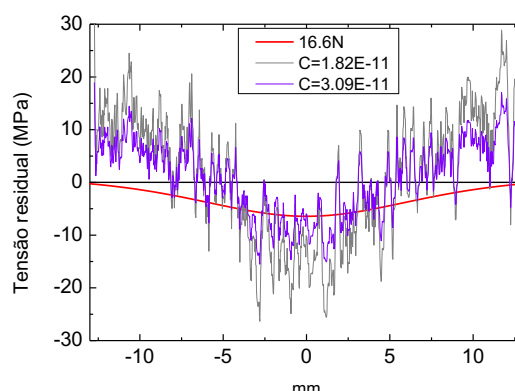
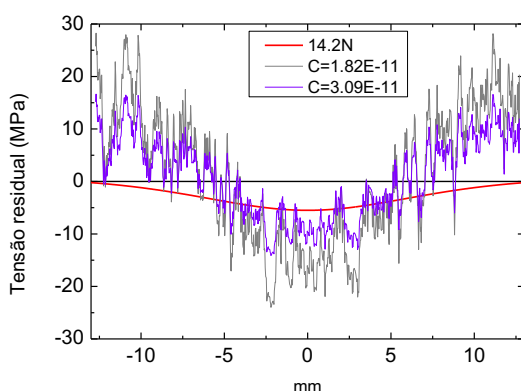
**e)  $F = 23,8$  N**

*Figura 3.16 – Distribuição da tensão num disco de  $D = 28$  mm,  $t = 235$   $\mu$ m usando  $C = 1.8 \times 10^{-11}$   $\text{Pa}^{-1}$  em função da força aplicada sobre a horizontal central do disco.*

A comparação do modelo e resultados experimentais é apresentado na figura 3.17, onde se mostra a tensão medida em toda a amostra e se detalham os dados para uma linha horizontal, segundo a direção  $F$  da força exterior aplicada. Fica assim validado o método de medida.

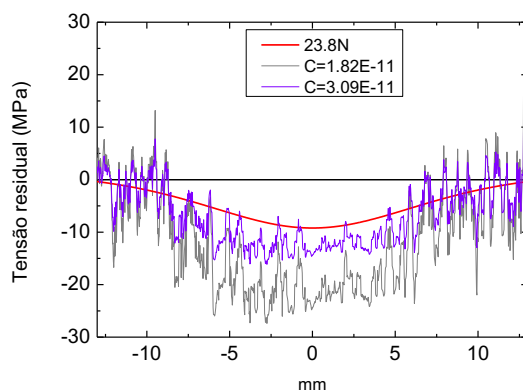
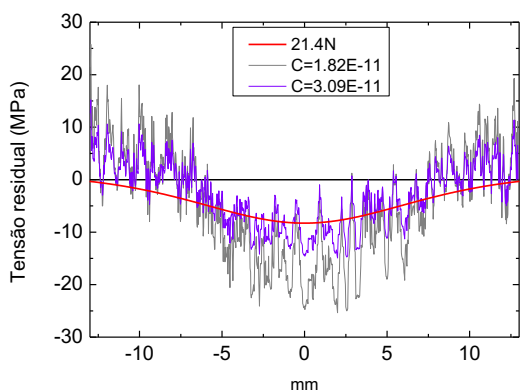


**a)** Sem tensão externa aplicada para  $C=1,8 \times 10^{-11}/\text{Pa}$       **b)** Sem tensão externa aplicada para  $C=3,09 \times 10^{-11}/\text{Pa}$



**c)**  $F = 14,2 \text{ N}$

**d)**  $F = 16,6 \text{ N}$



**e)**  $F = 21,4 \text{ N}$

**f)**  $F = 23,8 \text{ N}$

*Figura 3.17 - Distribuição da tensão ao longo de linha horizontal para diferentes aplicações externas de força.*

Uma vez demonstrada a validade do método, procedeu-se à caracterização das amostras. A figura 3.18 apresenta detalhes das amostras discutidas abaixo.

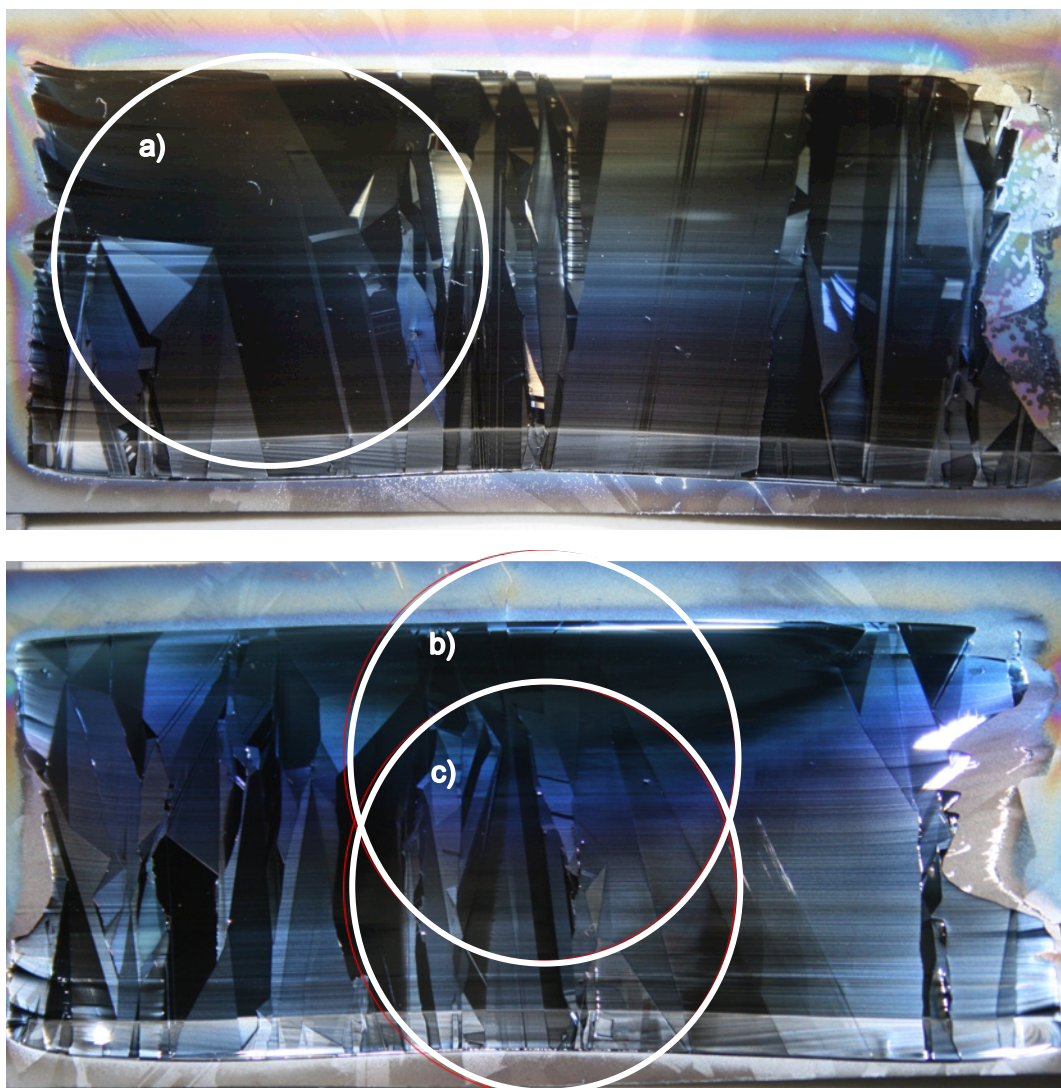


Figura 3.18 – (em cima) Amostra cristalizada utilizando uma velocidade de varrimento de 2 mm/min. (em baixo) Amostra cristalizada utilizando uma velocidade de varrimento de 4 mm/min. Os círculos representam as áreas fotografadas para medição de tensões.

No caso das amostras finas de silício cristalizado por zona fundida é conveniente notar que a componente transversal das tensões residuais é muito menor do que a componente longitudinal desde que a transição plástica ocorra a uma distância da zona fundida superior a metade do comprimento da zona fundida [34]. Nestas condições, em primeira aproximação, podemos interpretar as medidas de birrefringência como a tensão longitudinal.

Os resultados experimentais são apresentados nas figuras 3.19 e 3.20, comparando diretamente amostras cristalizadas com velocidades diferentes e comprimentos diferentes. Os pontos indicados a vermelho correspondem a compressão enquanto os pontos a azul correspondem a tração. As cores mais claras correspondem a pontos com menores tensões em valor absoluto.



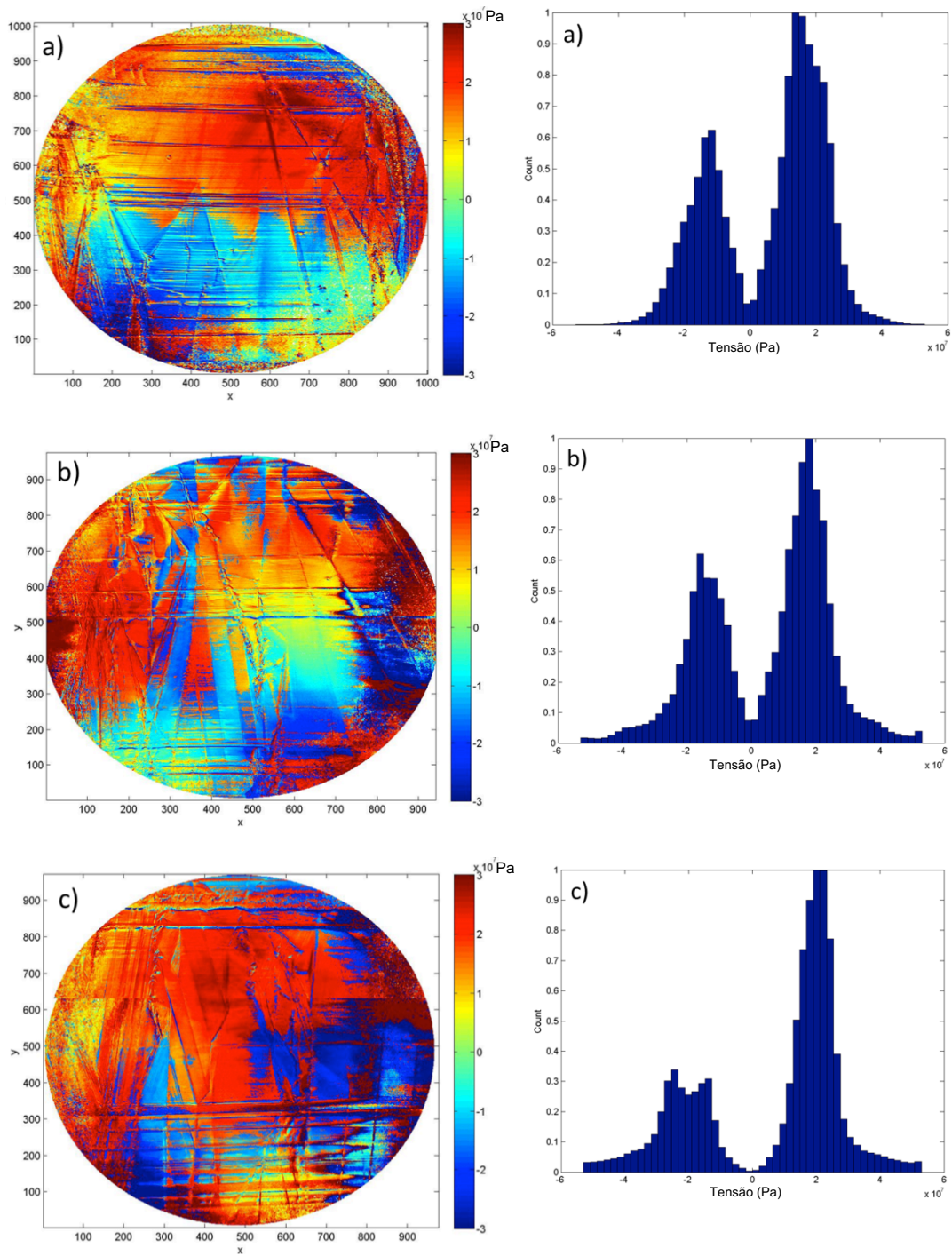


Figura 3.19 - Mapas de tensões e respectivos histogramas de frequência, normalizados, das amostras cristalizadas a, a) 2 mm/min, b) 4 mm/min e c) 7.5 mm/min.

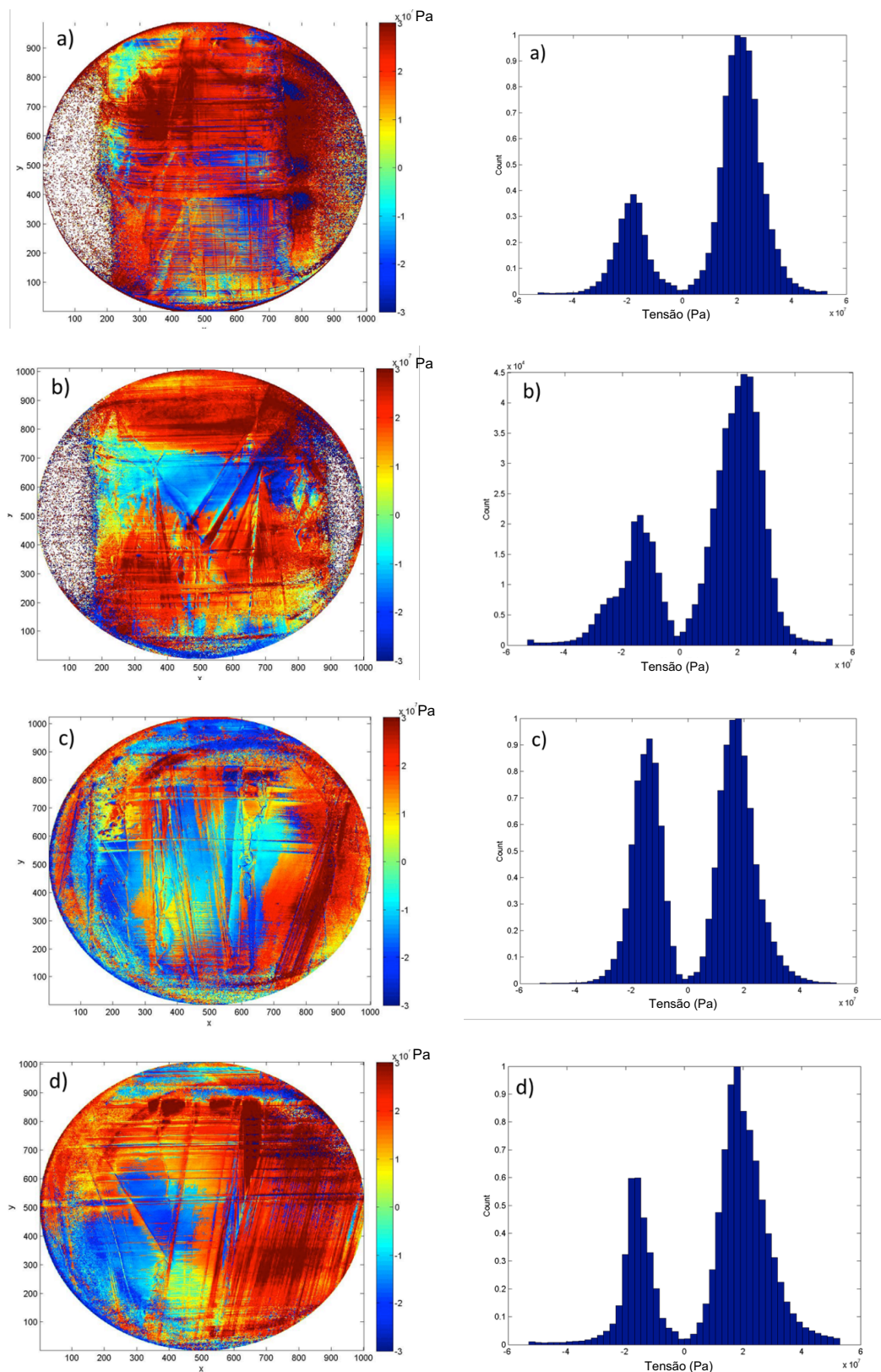


Figura 3.20 - Mapa de tensões e respectivos histogramas das amostras com largura de cristalização de: a) 15 mm, b) 20 mm, c) 40 mm, d) 60 mm.

Podemos começar por observar que nos histogramas de tensões residuais não existe uma simetria absoluta entre compressão e tração, o que fisicamente não é possível,

pois nesse caso o somatório das forças seria diferente de zero e a amostra não estaria em repouso. Este efeito pode resultar de limitações do método utilizado, nomeadamente do facto de, por um lado, as imagens representarem apenas uma área parcial das amostras e, por outro, do facto de o método de medida pressupor um coeficiente fotoelástico constante, e por isso, regiões com determinada orientação cristalográfica poderem estar a ser menos valorizadas do que outras.

É de salientar, contudo o caso da amostra c), com 40 mm de comprimento, que apresenta tantos pontos sob compressão como sob tensão. Esta amostra foi a única deste conjunto com deformação oposta. Este resultado parece sugerir que a assimetria entre compressão e distensão não é um artifício do processo de medida, mas sim algo mais fundamental, possivelmente relacionado com o facto de existirem tensões residuais fora do plano da amostra, pelo que a representação bidimensional é limitada.

Um outro aspeto relevante é o facto de os padrões de distribuição das tensões apresentarem correlações com os próprios grãos cristalinos. Este efeito está em parte associado ao processo de medida, que como foi dito acima, presume um coeficiente fotoelástico constante embora na realidade seja dependente da orientação do grão. Contudo, este é apenas um efeito de magnitude e não de sinal pelo que não é suficiente para justificar grãos sob compressão vizinhos de grãos sob tensão. Podemos, pois, concluir que se trata de variações reais, sugerindo, portanto, que fronteiras de grão podem alterar o sinal das tensões residuais.

Finalmente, é relevante mencionar que a distribuição de tensões nas amostras não parece apresentar padrões sistemáticos. Em alguns casos parece verificar-se uma região dominante de compressão no topo da amostra e de tração na segunda metade, embora em algumas das amostras pareça haver outros padrões assimétricos mais significativos. Se as tensões residuais resultassem apenas da deformação das amostras seria de esperar que, ao longo de uma linha vertical, na direção da cristalização, correspondessem a uma das seguintes categorias, de acordo com a figura 3.21:

- i) compressão – tração – compressão
- ii) tração – compressão – tração

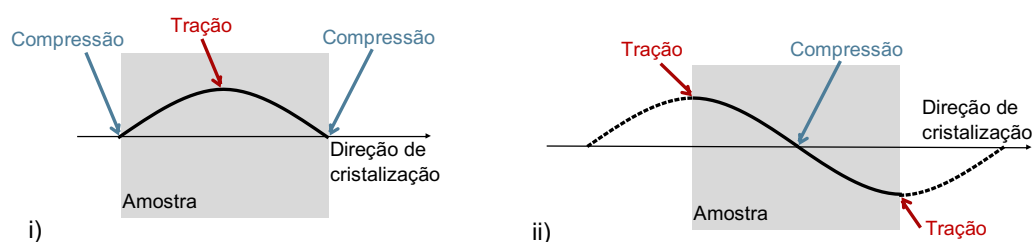


Figura 3.21 – Diagrama ilustrativo de duas da distribuição de tensões esperada ao longo de uma linha na amostra paralela à direção de cristalização.

Podemos concluir que pode haver algum efeito da curvatura no mapa das tensões, mas que não se trata do efeito dominante.

### Efeito dos parâmetros de cristalização nas tensões residuais

Utilizando os resultados anteriores, observa-se experimentalmente que a velocidade de cristalização está positivamente correlacionada com as tensões residuais. Este resultado é de certa forma esperado considerando que uma zona fundida a viajar mais depressa provoca gradientes de temperatura mais suaves, e, portanto, introduz menos tensões residuais.

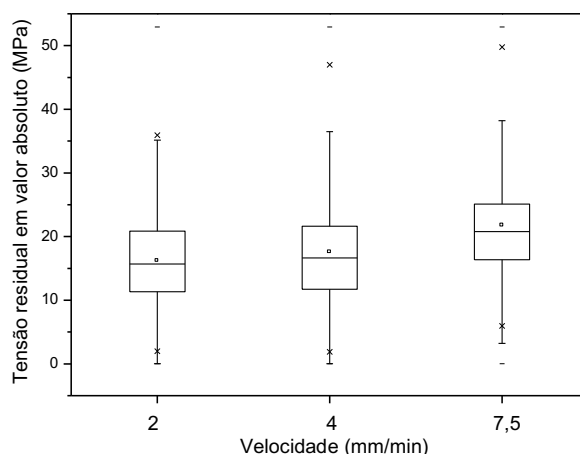


Figura 3.22 – Valores médios, máximos e percentis dos valores absolutos da tensão residual em função da velocidade de cristalização.

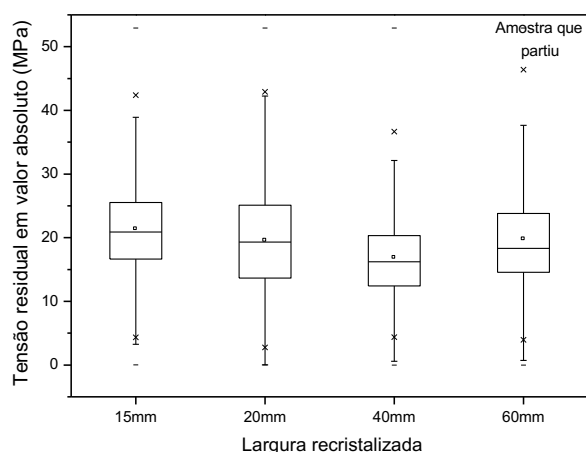


Figura 3.23 – Valores médios, máximos e percentis dos valores absolutos da tensão residual em função do comprimento da zona fundida.

Por outro lado, verifica-se experimentalmente que as tensões residuais diminuem quando aumenta o comprimento da amostra, ou seja, o comprimento da zona fundida, como se pode observar na figura 3.23. Este resultado parece sugerir que amostras maiores relaxam as tensões residuais através da sua deformação. Nesse caso, curvaturas maiores correspondem a amostras com menor tensão.

Uma outra origem de tensões residuais, válido para amostras planas, é a segunda derivada da temperatura. Assim, seria de esperar que as tensões residuais estivessem concentradas nas regiões em que o perfil de temperatura fosse menos

linear. Considerando os perfis de temperatura apresentados no capítulo 2, podemos concluir que as zonas da amostra com maiores tensões residuais devem ser as zonas dos bordos superior e inferior da amostra em que, devido à assimetria da extração de calor da zona fundida, os perfis de temperatura são menos lineares. Em amostras mais compridas o efeito dos bordos laterais é menos significativo e por isso esperam-se menores não linearidades na distribuição de temperatura.

### Birrefringência com clivagem

Uma abordagem diferente à determinação das tensões residuais, é a de fazer uma leitura de birrefringência numa amostra, repetir a media após o corte da amostra [35]. Esta abordagem, permite-nos assumir que sobre a linha de corte, e na sua vizinhança próxima, as tensões na direção ortogonal ao corte se anulam ( $\sigma_2=0$ ), sendo então que a medida após o corte passa a apresentar resultados apenas dependentes da tensão normal paralela ao corte e por subtração entre o sinal da medida após-corte e a medida pré-corte, obtêm-se os valores pré-corte das tensões com direção ortogonal ao corte.

$$\begin{array}{ll}
 \text{Medida pré-corte:} & (\sigma_1 - \sigma_2) \\
 \text{Medida pós-corte:} & (\sigma_2 = 0) \rightarrow \sigma_1 \\
 \text{Diferença:} & \sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2) = \sigma_2
 \end{array}
 \qquad \text{Eq. 3.7}$$

As medidas feitas usando esta abordagem foram levadas a cabo numa montagem experimental que permitiu um mapeamento total das amostras.

Os resultados obtidos por esta abordagem estão representados na figura 3.24. São observáveis picos de tensão na ordem dos 14 MPa. O padrão de ondulação dos valores com as extremidades com sinais positivos e o centro negativo é visível antes do corte. Após o corte (linha pontuada) continua a ser identificável a mesma forma na variação do sinal, mas com uma visível tendência de crescimento, que pode ser atribuído ao desalinhamento entre o corte e a horizontal da imagem (bem alinhadas com as frentes de solidificação). Este pequeno ângulo afasta os pontos medidos nas extremidades, da aproximação de superfície livre com tensões paralelas à direção de crescimento nulas ( $\sigma_2=0$ ). Também a não co-linearidade do corte com as isotérmicas levam à comparação de pontos de momentos diferentes na história de arrefecimento da amostra.



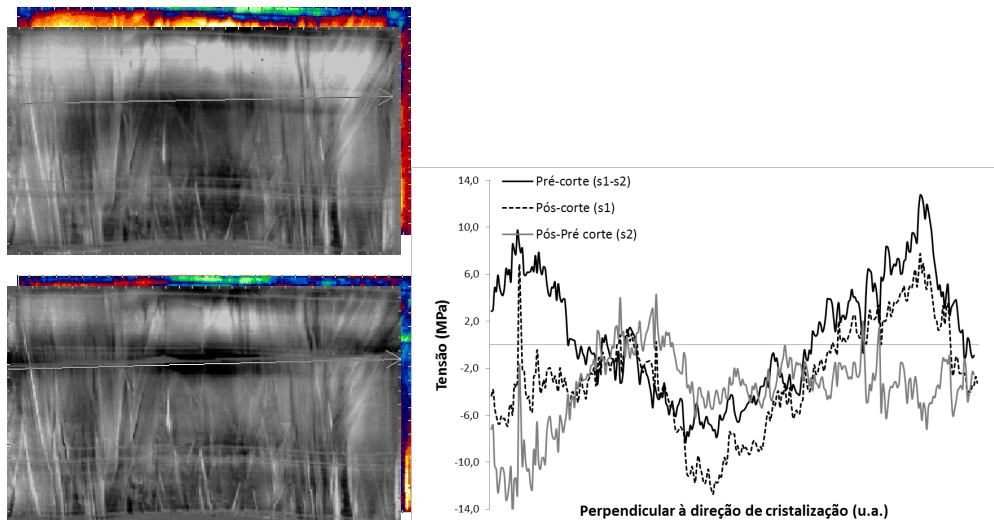


Figura 3.24 – Mapa de birrefringência da amostra pré-corte (esquerda em cima), e pós-corte (esquerda em baixo) e representação gráfica das tensões medidas sobre a linha de corte antes e depois do mesmo.

Na figura 3.25 apresenta-se um novo traçado dos perfiz das tensões normais anteriores, às quais foi subtraída a linha de tendência. Neste caso torna-se evidente a compressão horizontal ( $\sigma_1$ ) ao centro e distensão nos bordos. Quanto à tensão vertical os bordos estão em compressão, com o centro predominantemente em distensão.

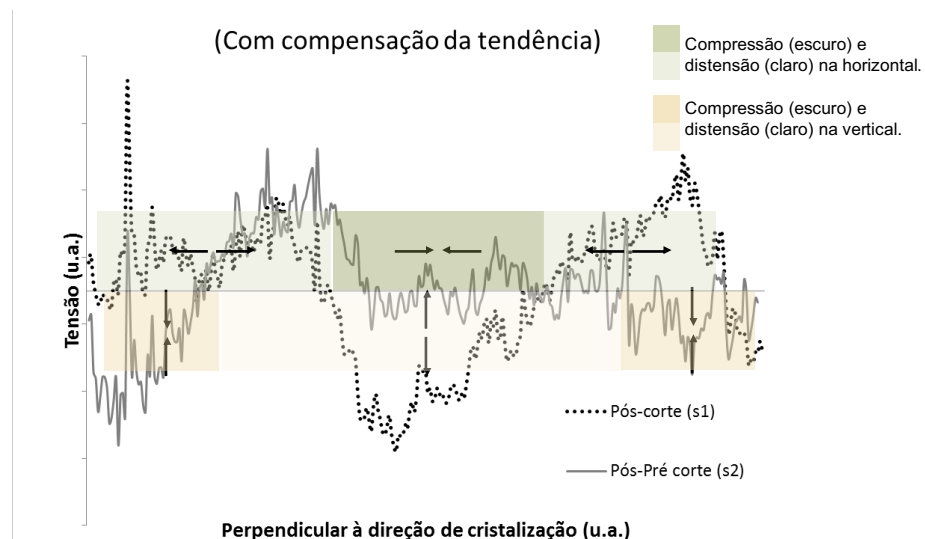


Figura 3.25 – Séries de birrefringência com destaque para as regiões de compressão e distensão, horizontal e vertical.

A compressão vertical dos bordos da região fundida é bem interpretada como resultado da contração térmica dos bordos não cristalizados em contacto com a zona cristalizada que refez a sua forma durante a solidificação para se ajustar a uma estrutura dilatada em regime elástico. Esta contração é transferida para a região cristalizada, comprimindo-a.

A distensão horizontal junto aos bordos é atribuída aos gradientes térmicos serem maiores junto ao centro da zona fundida, estando esta mais próxima de regiões deformadas elasticamente, o que leva a deformações mais significativas. Como vimos anteriormente essas deformações são concretizadas por deformação na normal ao plano da amostra. A zona cristalizada reproduz a forma das regiões deformadas elasticamente em arco em todo o seu comprimento. Com o arrefecimento, os bordos com gradientes térmicos mais suaves, acomodam a contração da zona central com deformações plásticas na sua vizinhança e quando passam a regime elástico, a compressão foi relaxada e a continuação da deformação central traduz-se em tensões de tração.

### 3.1.4 Densidade de deslocações

As deslocações afetam de forma significativa os tempos de vida dos portadores minoritários no material cristalizado [36] porque atuam como centros de recombinação. Em particular, trata-se do tipo de defeito que com maior facilidade se produz em reação às tensões no material, dada temperatura suficiente para facilitar o seu aparecimento e multiplicação.

#### Modelo de geração de deslocações

Utilizando os mapas com a distribuição de temperatura da amostra durante o processo de cristalização podemos estimar as tensões esperadas e a densidade de deslocações.

No caso de estudo de uma cristalização de uma fita de silício, as tensões, e as deslocações resultantes destas, são formados devido à expansão e contração térmica não homogênea da rede cristalina, no regime plástico. Para o silício, as deformações plásticas ocorrem entre a temperatura que o material é dúctil (~700 °C) e a temperatura de fusão (~1410 °C) [37].

As equações semi-empíricas introduzidas por Alexander e Haasen (modelo-AH) [38] são tradicionalmente utilizadas para modelar o comportamento mecânico dos semicondutores em condições em que estes se deformam plasticamente, por um processo de multiplicação das deslocações já existentes.

A variação de densidade de deslocações  $dN/dt$  é estimada pela equação 3.8, em que  $K$  e  $m$  são constantes empíricas,  $N_0$  é a densidade de deslocações inicial,  $v_0$  representa a velocidade das deslocações,  $E$  a energia de ativação do processo e  $k_b$  a constante de Boltzmann. O fator  $\tau_{\text{eff}}$ , representa a tensão efetiva que atua nas deslocações.

$$\frac{dN}{dt} = KN_0 v_0 e^{-\frac{E}{k_b T}} \tau_{\text{eff}}^{m+1} \quad \text{Eq. 3.8}$$

As deslocações existentes tornam a rede mais resistente à formação de novas deslocações, sendo a tensão efetiva a diferença entre a tensão aplicada ( $\sigma_{\text{ext}}$ ) e a

tensão de oposição das deslocações existentes representado na equação 3.9 pelo produto entre o fator de endurecimento por deformação (*strain hardning factor*,  $A$ ), e a raiz quadrada da densidade de deslocações inicial  $N_0$ .

$$\tau_{\text{eff}} = \sigma_{\text{ext}} - A\sqrt{N_0} \quad \text{Eq. 3.9}$$

A aplicação do modelo-AH depende significativamente das condições termodinâmicas pelo que são necessárias algumas aproximações para o cálculo das deslocações a partir de uma imagem térmica. O tipo de deslocação formado é dependente da sua direção relativa ao vetor de *burgers*; como os resultados para este tipo de cálculo são apenas para obter a ordem de grandeza da densidade de deslocações, o tipo de deslocação não é significativo, e assim assume-se que o material é isotrópico. Adicionalmente, para simplificação do cálculo a partir de uma imagem térmica, assume-se que cada *pixel* da imagem é um elemento de área, definido pela resolução da câmara térmica, no qual o stress ( $\sigma_{ij}$ ) resultante é determinado pelo constrangimento da expansão térmica pelo elemento de área vizinho.

$$\sigma_{ij} \approx \gamma \cdot \alpha_T \cdot \partial T_{ij} \quad \text{Eq. 3.10}$$

em que,  $\gamma$  é o modulo de *Young*,  $\alpha_T$  o coeficiente de expansão térmica linear,  $\partial T$  a diferença de temperatura.

Por último, para simplificar o cálculo da densidade de deslocações a apenas uma imagem 2D, assume-se que a velocidade de cristalização é constante, e exprimem-se as variações temporais como variações locais multiplicadas pela velocidade de cristalização ( $v_c$ ),

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dy} v_c \quad \text{Eq. 3.11}$$

Combinando as equações 3.8 a 3.11, foi aplicado um algoritmo para o cálculo da densidade de deslocações que integra a imagem térmica ao longo da direção de cristalização ( $y$ ), resultando no perfil em  $x$  da densidade de deslocações esperado da amostra.

Os resultados são apresentados na figura 3.26. Podemos observar que a multiplicação de deslocações se desenrola nos primeiros 5 mm depois da zona fundida, quer nos bordos quer no centro da amostra.

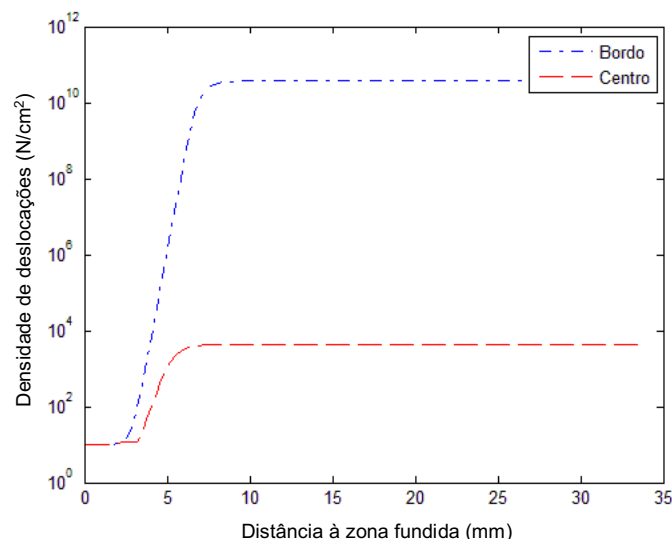


Figura 3.26 – Multiplicação da densidade de deslocamentos em função da distância à zona fundida, no bordo e no centro da amostra

A figura 3.27 e 3.28 apresentam evolução da densidade de deslocamentos ao longo da amostra, durante o processo e antes e depois do passo de recozimento, respetivamente.

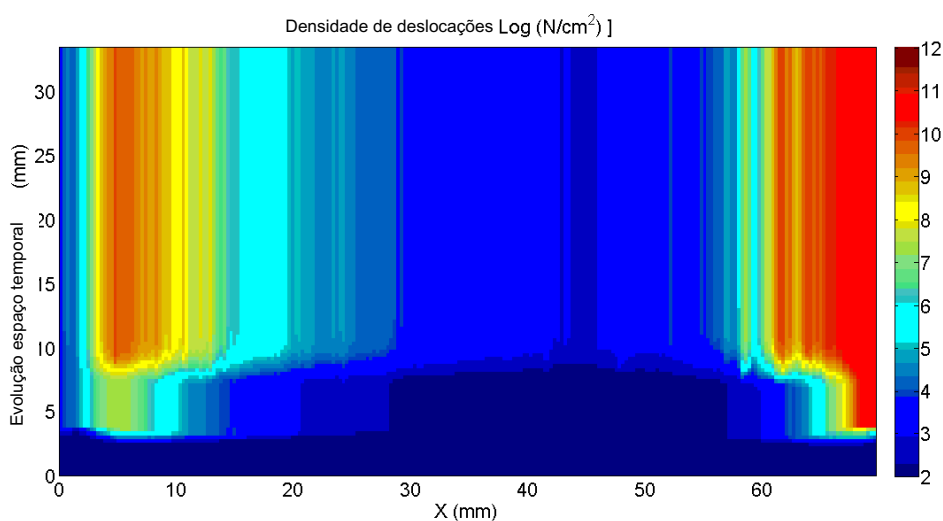


Figura 3.27 – Evolução da densidade de deslocamentos ao longo da amostra (eixo horizontal corresponde a linha paralela à zona fundida; eixo vertical representa o tempo decorrido a percorrer o espaço indicado).

Podemos observar que no final do primeiro passo térmico, a cristalização da amostra (curva a negro), a densidade de deslocamentos é muito elevada nos bordos e relativamente baixa no centro da amostra. Contudo, durante o processo de recozimento a multiplicação de deslocamentos prossegue atingindo-se valores muito elevados de densidade de deslocamentos ao longo de toda a amostra, ainda que menor no centro do que nos bordos.

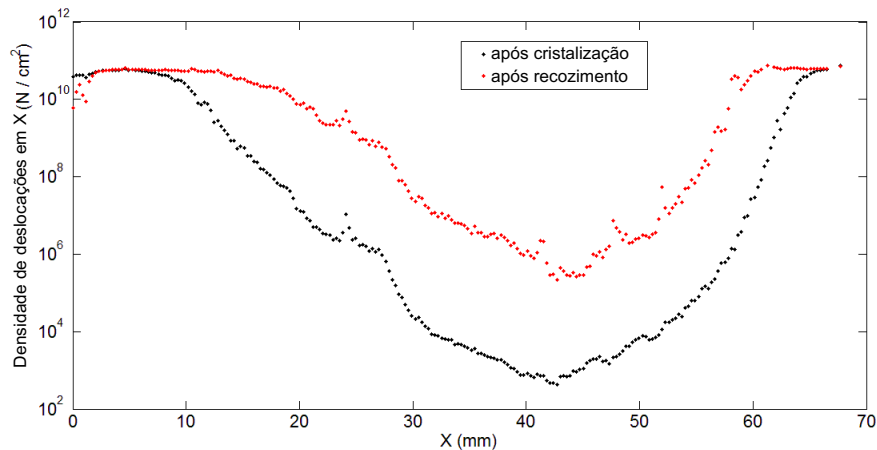


Figura 3.28 – Densidade final de deslocações ao longo de uma linha paralela à zona fundida, depois da fase de cristalização e depois da fase de recozimento (annealing).

### Procedimento experimental

Para avaliar a formação e multiplicação de deslocações e outros defeitos cristalinos no material cristalizado procedeu-se à otimização do processo clássico de medida de densidade de deslocações por contagem de *etch pits*<sup>3</sup> após um passo de *etching*<sup>4</sup> com um banho *Secco* [39].

Tipicamente o banho *secco* é aplicado sobre amostras polidas mecanicamente para assegurar que os *etch pits* se destacam sobre outras irregularidades da superfície, nomeadamente danos de corte. Na prática as amostras de tipo fita cristalizada apresentam já uma superfície polida à escala relevante para a deteção de deslocação por *etch pits*.

Para ilustrar o processo, a figura 3.29 apresenta uma sequência de imagens ampliadas da superfície após diferentes tempos de *etching*, um processo necessário para a otimização do processo.

<sup>3</sup> *Etch pits*, ou covas de revelação, são pequenos pontos resultantes da corrosão diferencial, por um banho de revelação química, entre as superfícies envolventes e o ponto de emergência de uma deslocação.

<sup>4</sup> *Etching*, ou revelação química, é a utilização de um banho químico com o objetivo de salientar alguma característica no material.

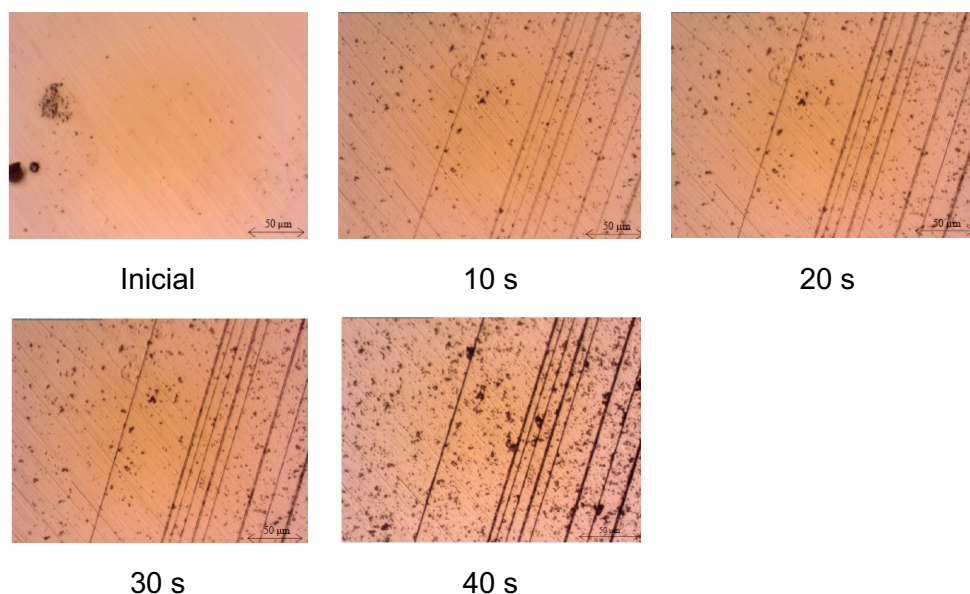


Figura 3.29 – Evolução da superfície ao longo do processo de etching para revelação de deslocações.

Foram testadas duas abordagens para a medição de densidade de deslocações:

- i) Mapeamento de uma região extensa e posterior análise por um algoritmo de processamento de imagem para a detecção e contagem de deslocações;
- ii) Contagem de deslocações a partir de imagens captadas por microscópio ótico com espaçamentos iguais entre si com vista a reduzir o efeito de enviesamento dos dados por influência da escolha pelo operador.

A análise dos resultados das medidas de deslocações deve ter em consideração as limitações nos processos de contagem. Uma vez que as imagens são captadas por microscopia ótica com objetivas de ampliação 40x, a profundidade de campo é reduzida quando comparada com a flecha resultante da curvatura da amostra, o que torna inviável a obtenção sistemática de imagens totalmente focadas em toda a amostra, conforme está ilustrado na figura 3.30 cuja zona inferior direita se encontra desfocada, efeito agravado nas zonas de maior curvatura da amostra.

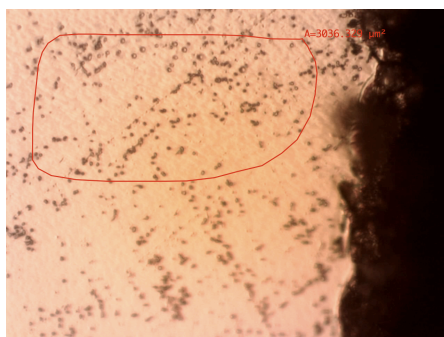


Figura 3.30 - Imagem típica para medição local da densidade de deslocações, considerada a área delimitada pela linha fechada. Zona inferior direita fora de foco devido à reduzida profundidade de campo do sistema ótico.

A figura 3.31 apresenta detalhes sucessivamente ampliados dos etch-pits junto ao bordo de uma amostra. O algoritmo de contagem de deslocações ignora as fronteiras

de grão e *twins*, ou seja, regiões contínuas de pixels negros. A densidade de deslocações na região apresentada é  $4,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \pm 20\%$ .

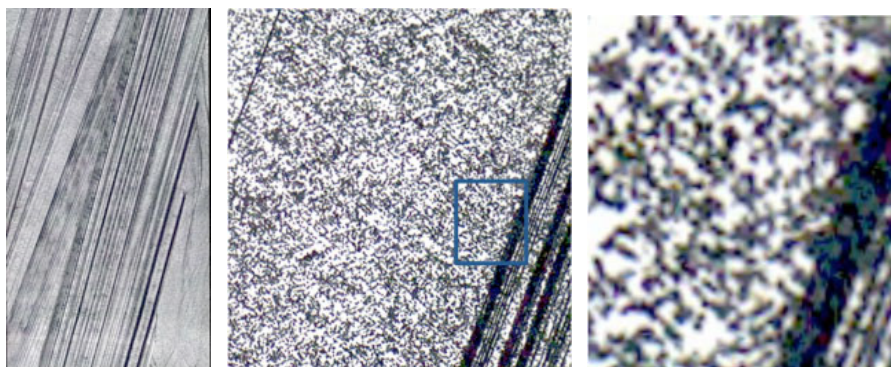


Figura 3.31- (À esquerda) imagem de alto detalhe de uma região de bordo de uma amostra, com 9mm de altura por 5mm de largura. (centro e direita) Pormenor do detalhe da imagem. (direita) pormenor dos etch-pits.

As densidades de deslocações calculadas por este método, em 3 séries de medições resultaram em valores na ordem de  $10^6$  deslocações/ $\text{cm}^2$ , valores semelhantes ao de outras técnicas de *ribbons* [40].

A tabela 3.2 sumariza os resultados de 6 séries de medidas em 3 amostras, onde se testou o perfil da densidade de deslocações ao longo de uma linha paralela à frente de solidificação e na direção de cristalização. Não foram observadas tendências de evolução tendo todos os valores oscilado arbitrariamente em torno do valor médio.

Tabela 3.2 – Valores médios e dispersão de medição de densidade de deslocações em 3 amostras.

Média ( $\text{cm}^{-2}$ )	Desvio Padrão	
$7,60 \times 10^6$	$3,26 \times 10^6$	43%
$6,72 \times 10^6$	$1,69 \times 10^6$	25%
$4,04 \times 10^6$	$1,35 \times 10^6$	34%

Estas amostras foram cristalizadas com velocidades de varrimento da zona fundida diferentes pelo que podemos representar a densidade de deslocações em função da velocidade (figura 3.32). Os resultados mostram uma tendência de aumento da densidade de deslocações para velocidades mais reduzidas, o que resulta de uma exposição mais prolongada a temperaturas elevadas, potenciadores da multiplicação de deslocações.



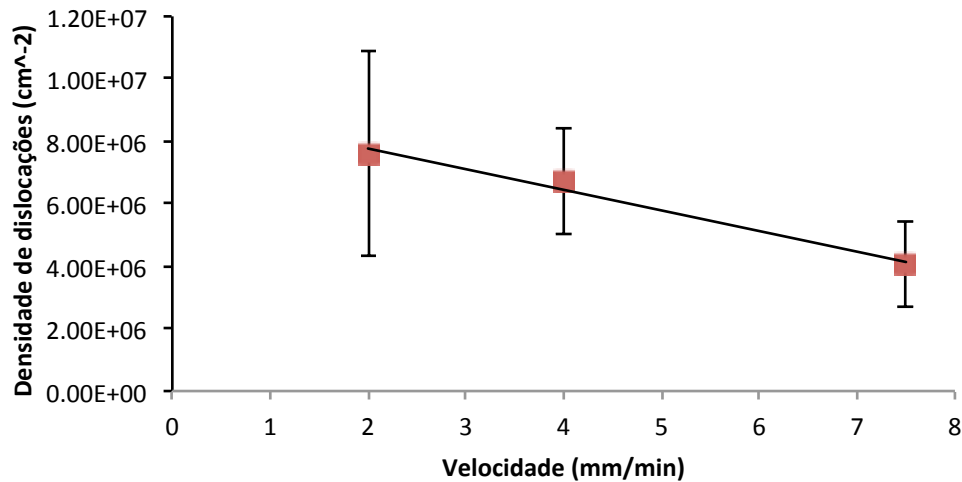


Figura 3.32 – Densidade média de deslocamentos nas amostras em função da velocidade de cristalização das mesmas.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

### 3.2.1 Medida de tempos de vida

Os tempos de vida dos portadores minoritários representam uma das propriedades que melhor descrevem o potencial de um material semiconductor para aplicação fotovoltaica. É, portanto, interessante estudar o impacto da cristalização neste parâmetro do material.

Para o efeito utilizou-se o sistema WT-1000 de medida de tempos de vida baseado no decaimento da fotocondutância por micro-ondas (mwPCD) existente no Laboratório de Energia Solar da FCUL.

Porque se trata de uma medida local (diâmetro típico do foco de 4mm), a avaliação da distribuição espacial dos tempos de vida foi realizada por medidas sucessivas ao longo da amostra em estudo.

Como o objetivo é a avaliar o tempo de vida no volume (*bulk*) do material, inicialmente procedeu-se à passivação da superfície com uma solução de iodo-etanol. De facto, considerando os reduzidos valores de tempo de vida medidos, torna-se evidente que a passivação da superfície é supérflua, e como tal as medidas deixaram de carecer de passivação. Há ainda que notar, que um dos métodos de passivação de superfície no silício, é por oxidação da superfície, e tendo em conta que no fim do processo de cristalização a superfície se apresenta naturalmente oxidada, é de esperar ainda assim a presença desse efeito nas amostras cristalizadas.

As amostras apresentam valores de tempos de vida manifestamente reduzidos, com mínimos na zona central e valores mais elevados nos bordos (figura 3.33). Recordando que nos bordos se observam mais perturbações na zona fundida, levando à geração de nucleações e de deslocamentos, este resultado parecem contrariar a lógica de relação entre tempos de vida e densidade de deslocamentos [36]. Uma possível explicação pode estar relacionada com a captura de impurezas pelas



fronteiras de grão que podem ter um impacto mais adverso nos tempos de vida do que as deslocações.

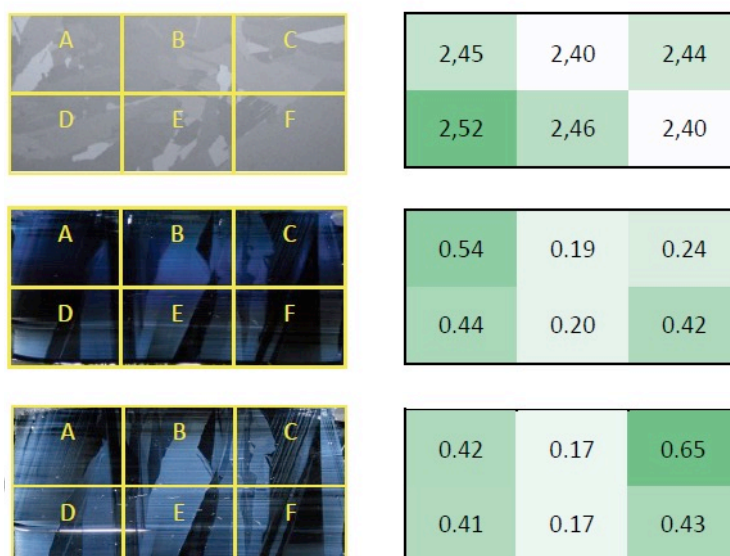


Figura 3.33 – Distribuição espacial das medições de tempo médio de vida (em  $\square\square\square\square\square\square\square\square\square\square$ ) de portadores minoritários. (em cima) amostra não cristalizada. (ao centro e em baixo) amostras cristalizadas em iguais condições.

### 3.2.2 Efeito dos parâmetros de cristalização nos tempos de vida

Os tempos de vida no material cristalizado é aparentemente afetado positivamente pelo aumento da velocidade de cristalização na gama de velocidades testadas. As elevadas barras de erro não permitem uma conclusão perentória, mas a consistência com as observações relativas a outros parâmetros testados (nomeadamente a densidade de deslocações) reforçam a confiança nesta correlação.

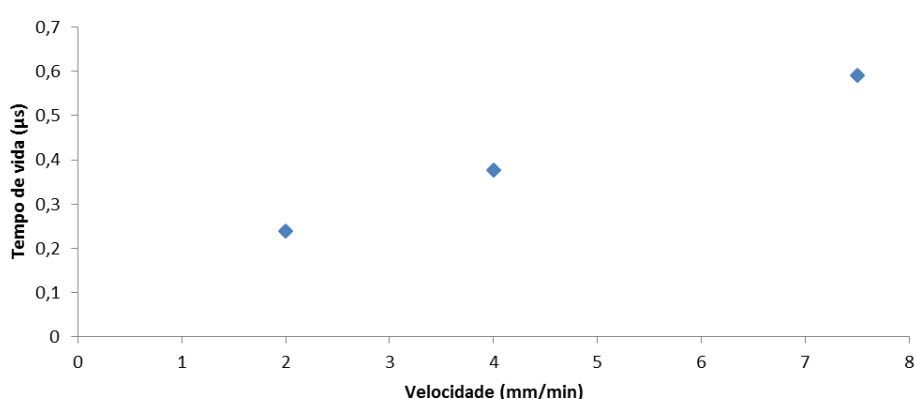


Figura 3.34 – Efeito da velocidade de cristalização nos valores médios dos tempos de vida.

Também o valor de corrente elétrica usado durante a cristalização tem impacto nos tempos de vida, como ilustrado na figura 3.35. Recorde-se que o valor da corrente de

cristalização é condicionado pela corrente de fecho da zona fundida, por sua vez dependente de outros parâmetros da montagem experimental. Tipicamente a corrente de cristalização era fixada entre 1 a 2 A acima da corrente de fecho.

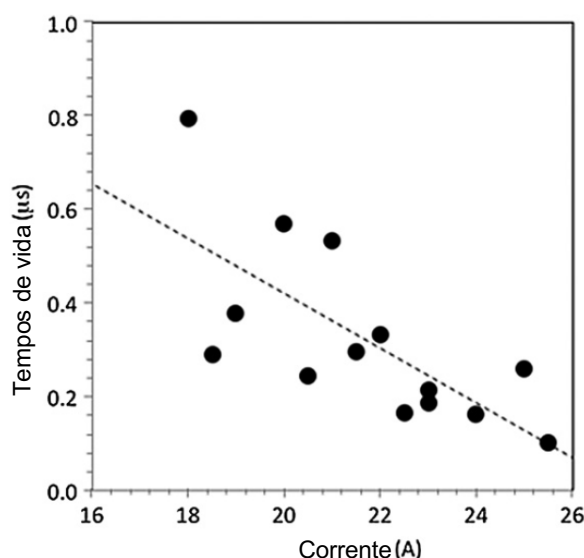


Figura 3.35 – Efeito da corrente de cristalização no tempo de vida média dos portadores minoritários. Meta-análise de experiências com amostras cristalizadas a velocidades diferentes.

Estes resultados podem estar associados à densidade de deslocações, maior para temperaturas médias mais elevadas (maior corrente dissipa mais calor). Por outro lado, correntes mais elevadas representam um risco maior de instabilidade nos bordos da cristalização, e até possível fusão das placas dissipadoras, acrescendo o risco de contactos da zona fundida com material contaminante.

### 3.3 DISCUSSÃO

A deformação local da superfície apresenta uma relação evidente com o histórico elétrico do processo de cristalização. A figura 3.36 ilustra a ocorrência de diversos fenómenos identificáveis com repercussões na espessura da amostra, em particular, a formação e a extinção da zona fundida, a variação acentuada da taxa de incremento da corrente elétrica e instabilidade nas extremidades do capilar fundido.

A observação dos dados elétricos e de espessura permite concluir que nas regiões de corrente constante se observam picos de espessura associados a mínimos de tensão elétrica. Em regime de corrente constante, mínimos de tensão correspondem a mínimos de calor de Joule e, portanto, capilares maiores e maior fração da corrente total a ser conduzida pelo capilar e menos pela parte sólida, arrefecendo, portanto, o sólido e aumentando o gradiente térmico na interface líquido-sólido.

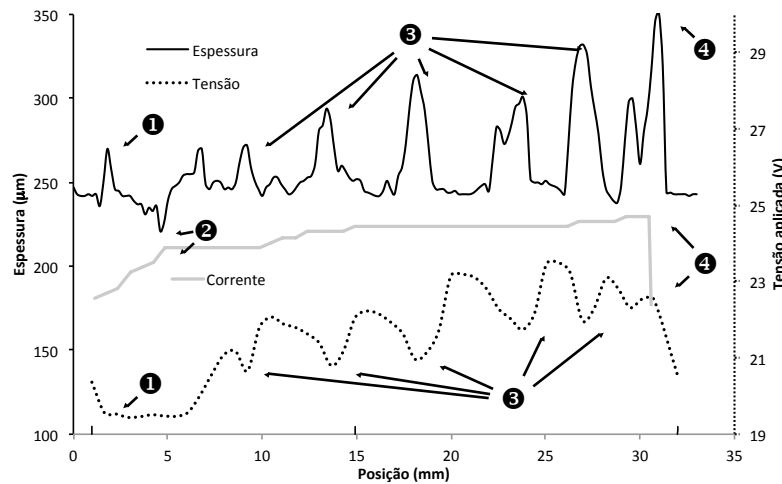


Figura 3.36 - Representação gráfica do perfil de espessura de uma amostra na direção de cristalização na região cristalizada com justaposição do perfil de corrente e de tensão elétrica. Destaques: 1- formação da zona fundida, 2- variação da taxa de incremento da corrente elétrica, 3- flutuações do comprimento da zona fundida e 4- extinção da zona fundida.

O aumento da velocidade de cristalização está associado a um aumento dos tempos de vida e uma redução da densidade média de deslocações. Velocidades superiores de cristalização provocam maiores tensões residuais, mas implicam arrefecimento mais rápido após a cristalização, e, portanto, menos tempo de exposição a temperaturas propícias à multiplicação de deslocações. Como a multiplicação de deslocações é menos sensível a pequenas variações nas tensões do que a equivalentes variações de tempo e temperatura, o efeito positivo da velocidade na qualidade do material é dominante, como se pode observar na figura 3.37.

Este efeito é também consistente com as observações de Wu *et al* [41] que relatou o efeito da presença de cristais de menores dimensões em amostras cristalizadas por ZFE, com melhores tempos de vida das amostras, e com o facto da velocidade de cristalização favorecer o aumento dos centros de nucleação.

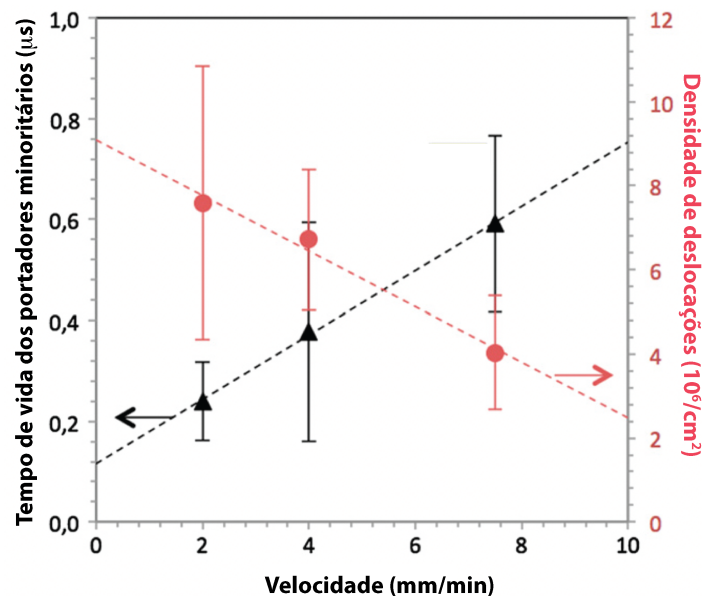


Figura 3.37 – Efeito da velocidade de cristalização nos tempos de vida e densidade de deslocações.

### 3.4 CONCLUSÕES

O processo de cristalização por zona fundida elétrica, à semelhança de outros processos de cristalização em fita, apresenta cristais com crescimento colunar que tende a reproduzir a estrutura cristalina primordial na região de formação da zona fundida. As fronteiras de grãos apresentam pequenos ângulos em relação à direção de cristalização. Defeitos cristalográficos tipo *twins* apresentam uma elevada taxa de sobrevivência no confronto com cristais a crescer com ângulos maiores em relação à direção de cristalização.

A configuração da montagem das amostras no equipamento experimental reserva bordos não cristalizáveis de ambos os lados da amostra e, portanto, as amostras experienciam tensões térmicas de dilatação que, não podendo ser possíveis de libertar por dilatação linear na direção da linha quente, são-no por arqueamento da superfície na direção normal à mesma. O que começa por ser uma deformação elástica, transita para uma deformação plástica, com a redução do arqueamento ainda antes da formação de zona fundida. A deformação final é definida pela reprodução, durante o processo de cristalização, da forma arqueada da região semente.

A uma escala mais local observa-se o registo de diversos fenómenos na espessura do material cristalizado, nomeadamente: i) instabilidade nos bordos de cristalização, ii) alterações de velocidade de cristalização, iii) alterações na taxa de incremento da corrente elétrica, iv) variação no comprimento da zona fundida, e v) aparecimento e extinção da zona fundida. De salientar que o material regista um aumento de espessura com o aumento do comprimento da zona fundida.

Mediu-se a distribuição de tensões residuais por dois métodos baseados no efeito de birrefringência. Os valores de pico obtidos num perfil de direção ortogonal à direção de cristalização foram inferiores a 14 MPa, com os bordos da cristalização a apresentarem distensão horizontal e a região central em compressão. Esta distribuição de tensões é justificada pelo processo de arqueamento da fita para acomodar a limitação à dilatação (e a reprodução dessa forma pelo processo de cristalização). Durante o arrefecimento, a fita é “empurrada” para uma posição intermédia onde os bordos se deveriam afastar da sua ligação ao material arqueado.

Em contraponto, os bordos apresentaram compressão vertical resultante do arrefecimento elástico dos bordos contra uma região acomodada por cristalização a uma forma mais dilatada. As tensões registadas estão naturalmente dependentes da deformação da amostra que funciona como mecanismo de alívio dessas mesmas tensões, e que ao gerar arqueamentos transfere parte dessas mesmas tensões para componente normal à superfície (que por definição da técnica de medição é assumida como nula).

A acumulação de tensões residuais reduz o *yield*, colocando em risco a sobrevivência das amostras. Por outro lado, é também um fator potenciador de formação de deslocações. A aplicação do modelo de Alexander-Haasen permitiu mapear a distribuição de deslocações numa amostra cristalizada, apontando para uma acrescida densidade de deslocações junto aos bordos laterais, relacionado com um gradiente menor de temperatura que, embora gerando menos tensão, prolonga a exposição da região a temperaturas elevadas que permitem a multiplicação de deslocações.

Medidas feitas numa região de bordo relativamente extensa ( $5 \times 9 \text{ mm}^2$ ) resultaram numa densidade de deslocações de  $4,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \pm 20\%$ . Outras medidas feitas nas regiões centrais das amostras apresentam resultados da mesma ordem. Esta aparente contradição deve-se ao facto de o modelo de multiplicação de deslocações considerar apenas as deslocações como mecanismo de resposta à tensão térmica, e não outros defeitos cristalográficos abundantemente observados como a ocorrência de nucleações, o aparecimento de *twins* e onde existe uma presença permanente de uma descontinuidade entre cristais novos e cristais não fundidos. Estas estruturas servem de mecanismo de alívio das tensões numa fase anterior à formação das deslocações.

Observou-se também uma tendência de redução dos tempos de vida médios com a utilização de correntes de cristalização mais elevada, a que correspondem períodos maiores a temperaturas elevadas que promovem a multiplicação de deslocações.

Na gama de velocidades de cristalização testadas foi identificada uma melhoria das qualidades mecânicas e elétricas do material cristalizado com o incremento da velocidade. Este resultado não surpreende quando observada a redução das tensões residuais devido à suavização do gradiente térmico e a igual redução da densidade de deslocações devido ao encurtamento do tempo de exposição a temperaturas de multiplicação de deslocações, ainda reforçado pela redução das tensões térmicas devido ao gradiente térmico mais suave. Este resultado é também compatível com a observação de Wu *et al* [41] que registou tempos de vida superiores em amostras cristalizadas com ZFE com cristais de menores dimensões quando comparados com amostras cristalizadas, pelo mesmo método, com cristais maiores, o que é atribuível ao alívio de tensões residuais por via de fronteiras grão em lugar de propagação de deslocações.

Genericamente podemos, pois, afirmar que as amostras cristalizadas por zona fundida elétrica apresentam as características mecânicas e elétricas de amostras planas cristalizadas por outros métodos mais convencionais, como a zona fundida ótica, exacerbados por uma zona fundida mais estreita e gradientes térmicos mais abruptos com impacto relevante na deformação da amostra. No capítulo seguinte explora-se um efeito único neste método de cristalização, a segregação elétrica de impurezas na zona fundida.



## 4 SEGREGAÇÃO ELÉTRICA

### 4.1 CONCEITO

A utilização genérica da palavra “segregação” quando em referência a processos de cristalização de materiais indica a capacidade diferenciada de acomodação de um elemento químico estranho (impureza) no material sólido e no material líquido.

Esta característica é representada pelo coeficiente de segregação  $k_0$  definido na equação 4.1, onde  $C_s$  representa a concentração no sólido e  $C_L$  a concentração no líquido.

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Os valores de  $k_0$  variam de impureza para impureza e são maioritariamente muito menores do que a unidade (tabela 4.1), o que representa uma maior facilidade do líquido em acomodar as impurezas. Quanto menor o valor de  $k_0$  maior a desigualdade de concentrações entre líquido e sólido, com vantagem para o líquido.

Tabela 4.1 – Coeficientes de segregação de diferentes impurezas em silício [42, 43].

Elemento	$k_0$
B	0,8
P	0,35
C	0,05
Fe	$6,4 \times 10^{-6}$
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$

Esta segregação tradicional gera gradientes de concentração no sólido colinear com a direção de cristalização. O outro conceito de segregação que nos propomos explorar no âmbito deste trabalho é a segregação elétrica, a criação de um gradiente de concentração de uma espécie química ao longo da direção perpendicular à cristalização por ação do campo elétrico.

### 4.2 MODELO

A velocidade de *drift* ( $v$ ) das impurezas com carga elétrica unitária, no silício líquido pode ser calculada a partir da equação 4.2, em que  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\mu$  é a mobilidade,  $k_b$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura (de fusão do silício, 1415 °C),  $q$  é a carga do eletrão e  $|E|$  é o módulo do campo elétrico.

$$D = \mu \frac{k_b T}{q} = \left( \frac{v}{|E|} \right) \frac{k_b T}{q} \quad \text{Eq. 4.2}$$

e, portanto, temos

$$v = \frac{D |E| q}{k_b T} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Em primeira aproximação, o coeficiente de difusão  $D$  pode ser considerado igual ao coeficiente de auto-difusão do silício ( $D = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [44].

O módulo do campo elétrico é determinado a partir da diferença de potencial entre os elétrodos (equação 4.4).

$$|E| = \frac{dV}{dx} = \frac{\Delta V}{\Delta x} = 0,1 \text{ V/mm} = 100 \text{ kg m/C s}^2 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Logo, a velocidade típica para o deslocamento das impurezas é da ordem de alguns micrómetros por segundo.

$$v = \frac{D|E|q}{k_b T} = 0,7 \times 10^{-5} \text{ m/s} = 7 \mu\text{m/s}$$

Para uma amostra com 10 cm de largura, a escala de tempo para a remoção total das impurezas é, portanto da ordem de 250 minutos. Trata-se de um processo relativamente lento. Notar que a taxa de remoção do processo aumenta linearmente com o campo elétrico,  $E$ , pelo que correntes e/ou tensões mais elevadas aceleram o processo de segregação elétrica.

Podemos também notar que, em regime estacionário, a corrente de *drift* ( $j_{drift}$ ) pode ser escrita como

$$j_{drift} = \varphi v = \varphi \frac{D|E|q}{k_b T} \quad \text{Eq. 4.5}$$

em que  $\varphi$  representa a concentração de impurezas de carga unitária.

Por outro lado, a corrente de difusão ( $j_{diff}$ ) depende do gradiente e do coeficiente de difusão (equação 4.6).

$$j_{diff} = -D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Em regime estacionário, ambas devem ser iguais, pelo que, podemos escrever

$$-D \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varphi \frac{D|E|q}{k_b T}$$

ou

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{|E|q}{k_b T} \varphi$$

logo

$$\varphi = \text{const.} \cdot e^{-\frac{|E|q}{k_b T} x} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Podemos assim concluir que a distribuição final de impurezas na amostra é exponencial, com um comprimento característico da ordem de  $\lambda_{car}$ .



$$\lambda_{car} = \frac{k_b T}{|E|q} = 1,4 \text{ mm}$$

Este resultado significa que, em regime estacionário, as impurezas ficam concentradas numa região muito pequena junto do bordo da amostra, podendo por isso ser facilmente removidas.

Campos elétricos mais intensos são favoráveis, concentrando o excesso de impurezas numa região menor. Porém, campos elétricos muito elevados correspondem a correntes demasiado elevadas levando à criação de instabilidades eletromagnéticas que provocam a rutura do capilar fundido.

Um outro mecanismo de segregação elétrica não descrito por este modelo simples é a transferência de momento entre os eletrões condutores da corrente e os átomos de silício e do elemento químico estranho. A diferença na secção eficaz das duas espécies resultaria numa força de impulsão, positiva ou negativa, dentro do silício líquido.

### 4.3 ABORDAGEM EXPERIMENTAL

A tentativa de identificação do fenómeno da segregação elétrica requer a conceção e desenho de uma experiência com esse propósito.

As amostras utilizadas neste estudo são *wafers* de silício multicristalino produzidas por solidificação direcionada, adequadas à indústria fotovoltaica, denominado *Solar Grade Silicon (SoG-Si)*. Esta denominação implica 99,9999% silício, ou seja, uma presença reduzida de impurezas, o que condiciona as técnicas de análise disponíveis.

Para enfrentar estas condicionantes, as amostras foram intencionalmente contaminadas com diferentes impurezas, elevando localmente a concentração de impurezas de uma determinada espécie. Foram realizadas contaminações com:

- i) Fósforo (P), por conveniência experimental e apresentar um coeficiente de segregação convencional relativamente elevado;
- ii) Ferro (Fe), devido ao impacto nos tempos de vida e abundância natural;
- iii) Titânio (Ti), devido ao impacto nos tempos de vida e reduzido coeficiente de difusão no silício.

O conceito da medida é varrer a zona contaminada da amostra com a zona fundida, incorporando no líquido a impureza metálica à sua passagem. Em particular nos casos do Fe e Ti, o reduzido coeficiente de segregação (convencional) mantém no líquido a maior parte do contaminante. O papel esperado da segregação elétrica é o de provocar o arrastamento do metal no líquido na direção de um dos elétrodos, provocando um gradiente de concentração da impureza, ortogonal à direção de cristalização e, consequentemente, na amostra final.

#### Amostras deliberadamente contaminadas com fósforo

O fósforo apresenta-se como uma solução interessante para testar a segregação elétrica devido à disponibilidade de equipamento para a dopagem e por permitir a abordagem a uma impureza com coeficiente de segregação relativamente elevado. A

contaminação com fósforo permite também a utilização da medida de resistividade pela técnica de 4 pontos para estimar a sua concentração.

Para estas medidas, contaminou-se deliberadamente um conjunto de amostras por difusão de fósforo (a 800 °C durante 30 minutos, como usual para o processo de formação da junção em células solares). A contaminação é superficial, mas espera-se que se distribua uniformemente na espessura da amostra durante o processo de cristalização devido à convecção no líquido, como ficou demonstrado para o boro em circunstâncias similares [43] [45].

#### Amostras deliberadamente contaminadas com metais

Foram feitas deposições de ferro e titânio em amostras de silício com 10×2 cm<sup>2</sup> utilizando a técnica de evaporação com canhão de elétrons. Foram utilizados dois padrões nas deposições, circular com 1 cm de diâmetro e retangulares com 1,0×1,6 cm<sup>2</sup>, como representado na figura 4.1.

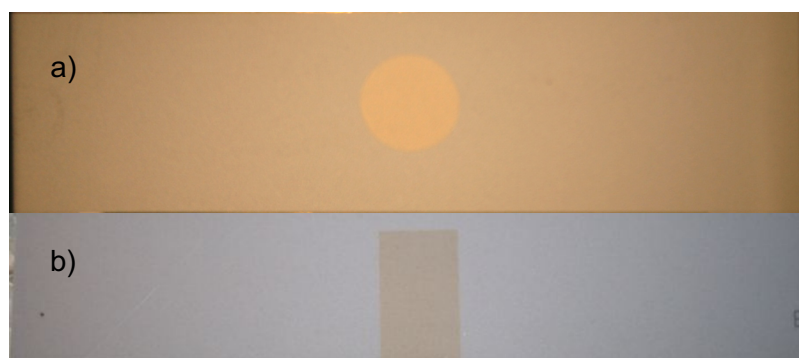


Figura 4.1 – Contaminações de titânio: a) circular; b) retangular

Algumas destas amostras foram cristalizadas pelo processo da zona fundida elétrica de modo a analisar a eventual segregação elétrica nas amostras. Na sequência de resultados preliminares inconclusivos, apresentados adiante, foram testados um conjunto de esquemas de varrimento alternativos, num esforço de acentuar o efeito. A figura 4.2 apresenta as soluções ensaiadas.

Numa terceira fase foi introduzido um passo de *annealing* imediatamente antes da cristalização de forma a promover a difusão dos contaminantes para o interior da amostra uma vez que se concluiu que a tensão de sublimação do titânio é tal que uma fração muito significativa vaporiza antes da fusão do silício.

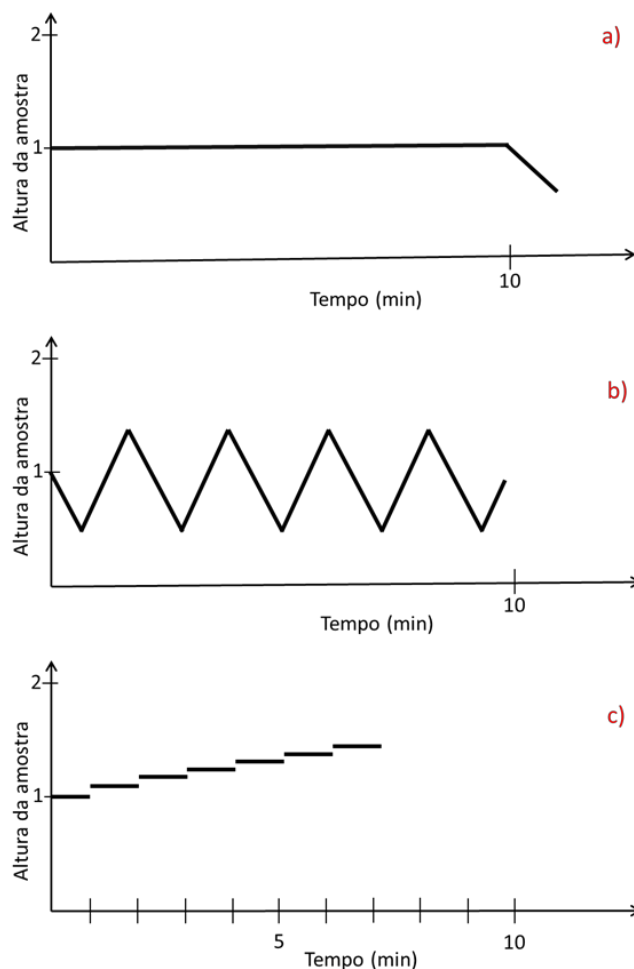


Figura 4.2 – Esquemas do varrimento da zona fundida em amostras contaminadas. a) ZF parada no centro da circunferência; b) varrimento apenas numa pequena zona e c) degraus, manter a ZF parada 1 min e subir um mm.

#### 4.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para a identificação do efeito da segregação elétrica nas amostras deliberadamente contaminadas e cristalizadas com zona fundida elétrica foram utilizadas várias técnicas diferentes. Nesta seção descrevem-se com detalhe os resultados para três delas. Além destas, foram ainda ensaiadas medidas utilizando outras técnicas cuja aplicação se revelou infrutífera por razões diversas:

- i) PIXE (*Particle induced X-ray emission*) - As medidas PIXE de amostras contaminadas com ferro não indicaram a presença de contaminantes, o que sugere que a sensibilidade da técnica não é suficiente;
- ii) SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) - Uma amostra contaminada com Fe foi submetida a uma análise por SIMS mas não foi detetado ferro acima do limite de deteção  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nem carbono acima do limite de deteção de  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ;
- iii) GDMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*) – Dificuldades experimentais associadas à natureza polida das superfícies, que reduz a eficácia da interação do plasma com a superfície, a deformação da amostra que impossibilita a sua fixação ao porta-amostras e a pequena espessura da amostra condiciona o nível de sensibilidade da técnica.

- iv) Fotoluminescência – Não foi possível garantir a estanquicidade ótica com amostras não planas como as cristalizadas com zona fundida elétrica.

#### 4.4.1 Medidas de resistividade

Uma vez que a contaminação com fósforo é uniforme em toda a superfície da amostra, o efeito da eventual segregação elétrica seria uma concentração de contaminante de um dos lados da amostra e uma depleção relativa no outro lado da amostra.

A figura 4.3 apresenta os resultados experimentais da medida de resistividade de superfície pela técnica dos 4-pontos nas três amostras processadas. Os resultados sugerem inequivocamente que a resistividade em pontos no lado direito da amostra é sempre superior à dos pontos correspondentes no lado esquerdo da amostra. Notar que variação da resistividade ao longo da amostra resulta não só da concentração de impurezas, das fronteiras de grão que podem servir de âncora para o deslocamento de impurezas, mas também da segregação clássica de impurezas.

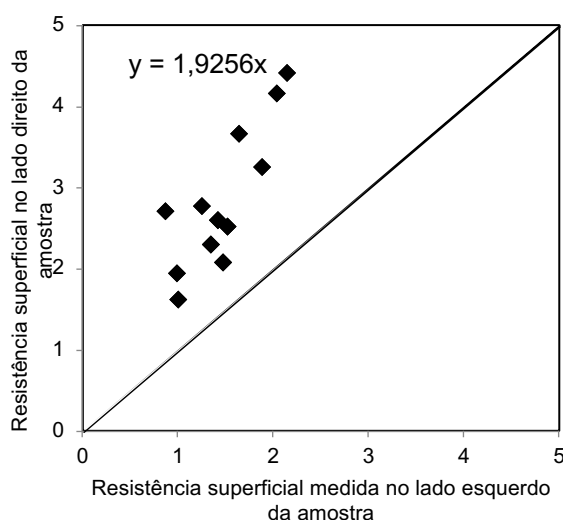


Figura 4.3 – Medidas de resistência superficial do lado direito e esquerdo de amostras com contaminação uniforme de fósforo.

Como amostras de controlo foram cristalizadas opticamente duas amostras contaminadas com fósforo. O desvio na resistividade para um dos lados não foi observado. Deve ainda salientar-se que a medida da resistividade pela técnica de 4-pontos se trata de uma medida de uma região da ordem de  $1 \text{ cm}^2$  pelo que esta abordagem não permite testar quantitativamente o efeito da segregação elétrica de impurezas.

#### 4.4.2 Medidas LA-ICPMS

A caracterização das amostras por LA-ICPMS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) foi realizada na Universidade de Oviedo, Espanha.

Esta técnica permite a análise de sucessivos pontos de dimensões na ordem da dezena de micrómetros o que permite obter um perfil ao longo de uma linha de análise.

Os resultados experimentais, para as várias espécies numa amostra deliberadamente contaminada com Ferro são apresentados na figura 4.4.

Para esta amostra, os resultados experimentais parecem sugerir que existe deslocamento do pico de contaminação da direita para a esquerda com uma velocidade da ordem de 1 mm/min, aproximadamente o dobro do previsto pelo modelo teórico descrito na seção 4.2.

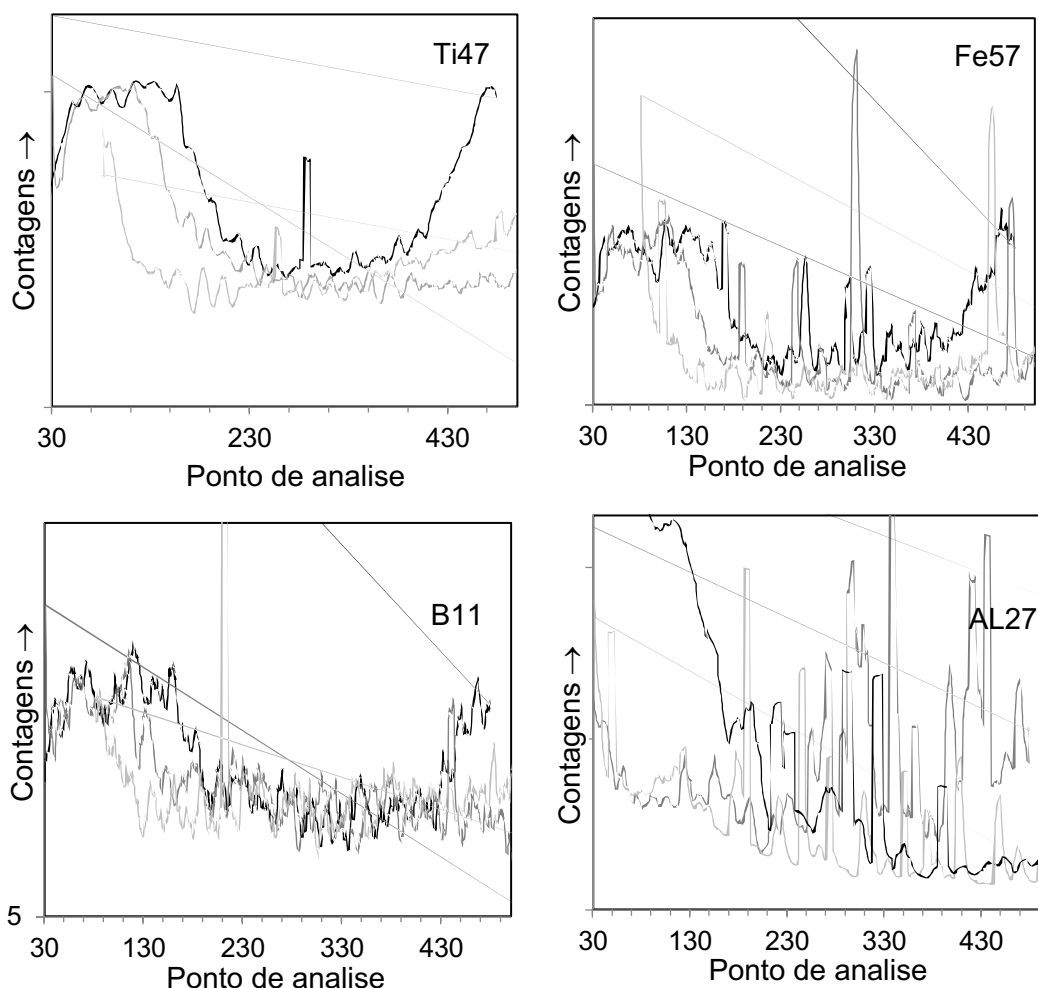


Figura 4.4 – Medidas de concentração (unidades arbitrárias) de Ti, Fe, B e Al numa amostra contaminada com um círculo central, de 5 mm de diâmetro, de Ferro; medidas realizadas em linhas paralelas, sucessivas, com espaçamento equivalente a 2 mm de cristalização. Dados experimentais correspondem a média móvel de 20 pontos experimentais.

Foi testada uma segunda amostra, produzida nas mesmas condições. Contudo, as medidas de LA-ICPMS não confirmaram as conclusões anteriores (figura 4.4). A existir, o efeito de segregação elétrica seria inferior a 0,013 mm/min, no limite da resolução espacial da técnica.

É possível que nesta amostra o efeito da segregação elétrica tenha sido mascarado pela fixação das impurezas contaminantes em fronteiras de grão que, como é habitual nestas amostras, se prolongam na direção de cristalização. O efeito da segregação clássica é evidente, com concentração de impurezas na linha B6 da figura 4.5.

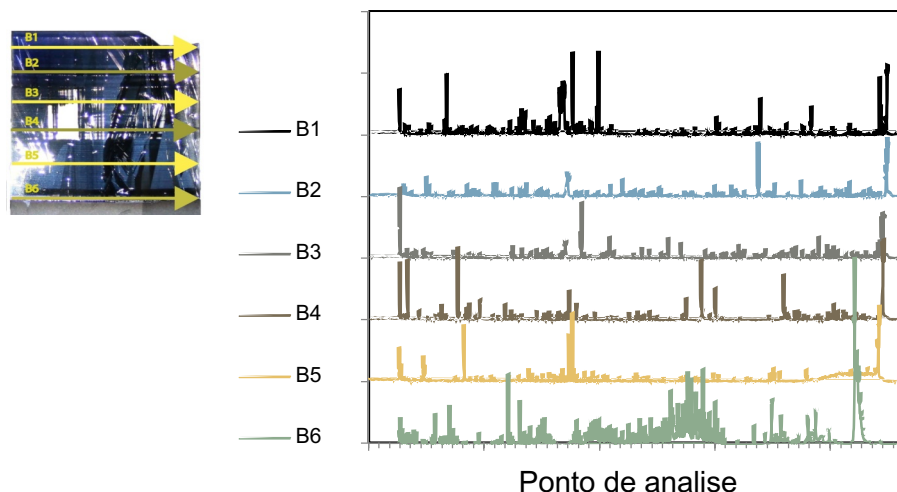


Figura 4.5 – Medidas de concentração de impurezas (Fe) em unidades arbitrárias, por LA-ICPMS em amostra nas mesmas condições experimentais da figura 4.4. Medidas segundo linhas paralelas à zona fundida (B1- início, B6- final da cristalização).

Na sequência deste estudo, foi preparado um novo conjunto de amostras com cristalização com múltiplos varrimentos. Para facilitar o processo de medida, as amostras foram cortadas em segmentos, o que obrigou ao desenvolvimento da metodologia de análise que inclui:

- i) Justaposição de séries temporais e eliminação de *outliers*;
- ii) Ajuste do nível de fundo (*background*) que pode ser diferente entre segmentos;
- iii) Eliminação de espaços intermédios.

A figura 4.6 apresenta as medidas de concentração de impurezas da parte esquerda da amostra. É interessante notar que o tempo entre passagens sucessivas da zona fundida varia entre 0 e 8 minutos (pontos perto da inflexão e no outro extremo, respetivamente) pelo que átomos de Ti que solidificaram numa passagem são depois reincorporados na zona fundida em passagens subsequentes devem introduzir uma modulação na concentração. Este efeito pode ser observado, com um período de 7 mm; considerando 4 minutos entre passagens sucessivas representa uma velocidade de segregação elétrica da ordem de 2 mm/min.

A amostra da direita não apresenta qualquer variação relevante na concentração de impurezas. Mais uma vez, o efeito da segregação convencional é evidente nos resultados experimentais.

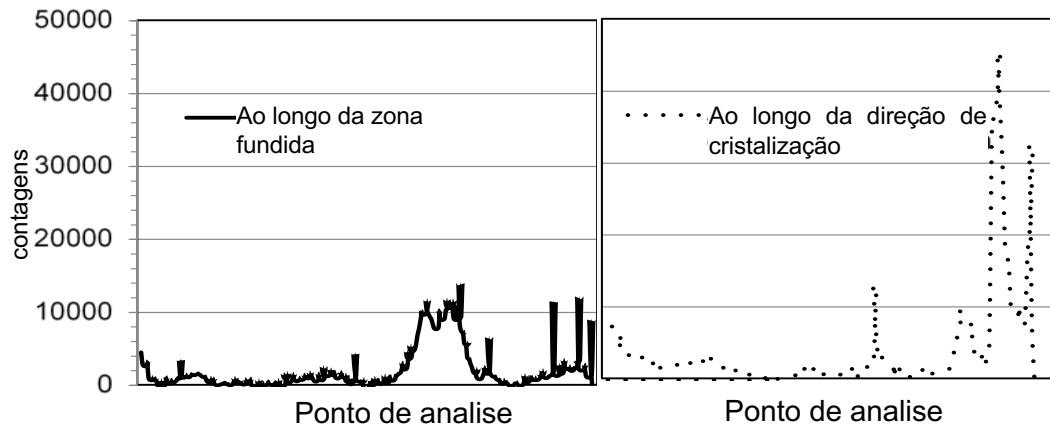


Figura 4.6 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra com múltiplo varrimento. Amostra com contaminação retangular de titânio; varrimento a 7,5mm/min ( $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ).

Análise de uma segunda amostra não revelou qualquer evidência de segregação elétrica, mas as medidas ao longo da direção da cristalização apresentam os resultados esperados para as diferentes espécies, considerando os correspondentes coeficientes de segregação, conforme ilustrado na figura 4.7. A variação de  $\text{Si}^{30}$  apresenta um gradiente suave, como esperado para uma espécie com coeficiente de segregação muito perto da unidade.

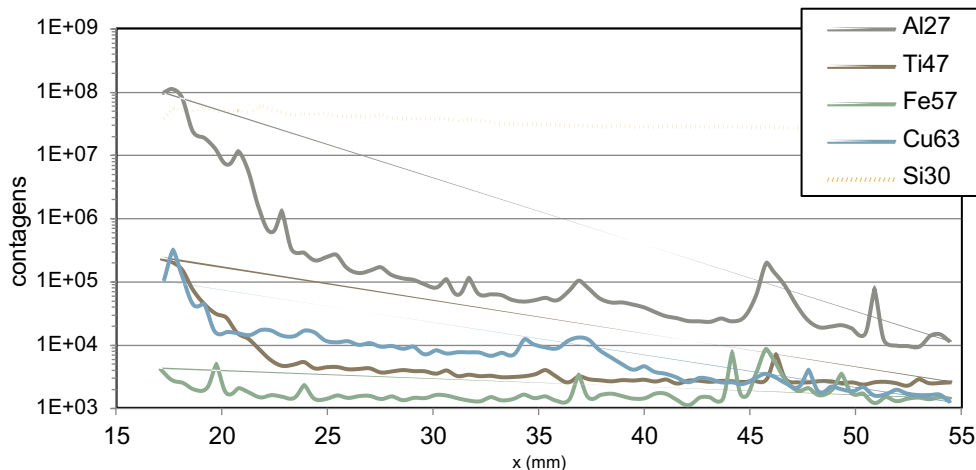


Figura 4.7 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra do segundo lote. Contaminação retangular de titânio com varrimento de cima para baixo com 2 mm/min durante 7 min. Corrente cristalização de 17,5 A.

Finalmente, a figura 4.8 apresenta a distribuição de contaminação de  $\text{Ti}^{47}$  numa outra amostra contaminada. A não variação de  $\text{Si}^{30}$  na direção da zona fundida sugere que a variação de  $\text{Ti}^{47}$  não se trata de um artifício da medida. Não há indicações de picos de outras espécies.

Apesar da incerteza introduzida por erros de medida consideráveis, os resultados experimentais apontam para a existência de segregação elétrica com uma velocidade entre 4 e 6 mm/minuto. Na amostra da direita não existe evidência de qualquer pico de contaminação.

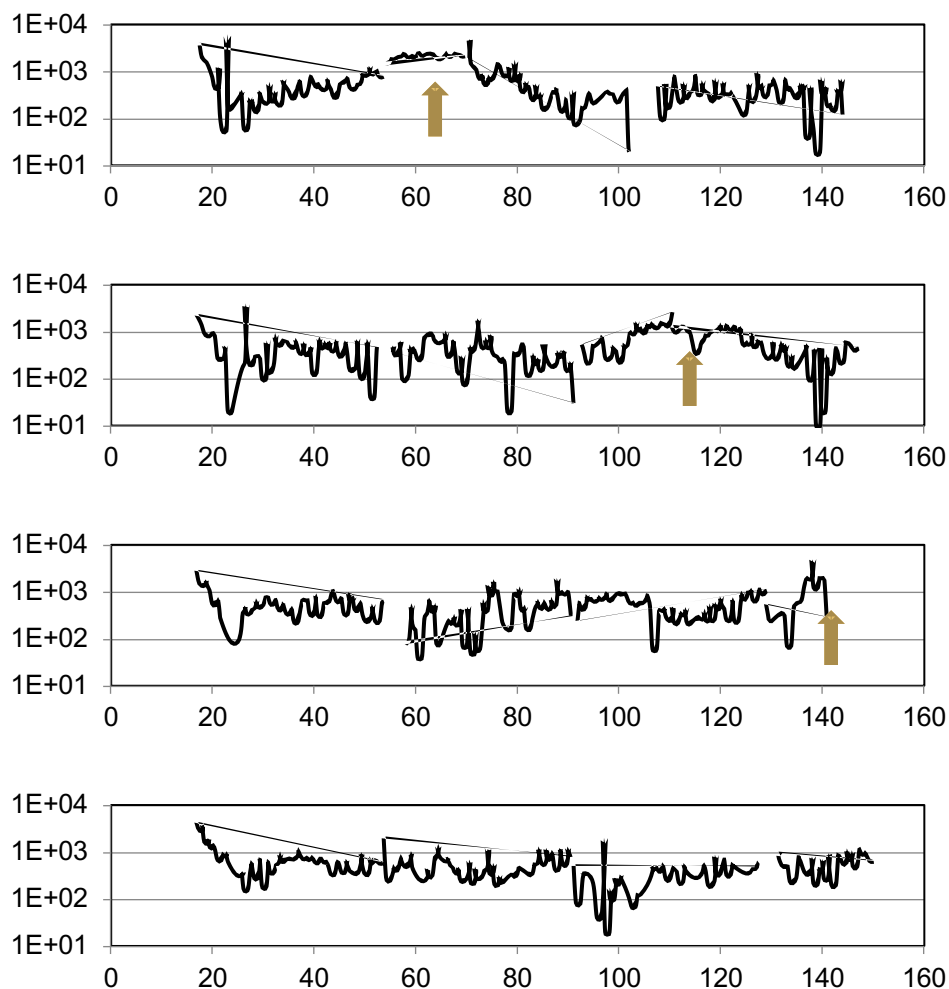


Figura 4.8 – Análise de contaminação por LA-ICPMS de amostra com contaminação retangular de titânio com varrimento de cima para baixo a 4mm/min durante 4min com corrente cristalização de 17,5A.

Resumidamente, da análise em LA-ICPMS de amostras deliberadamente contaminadas com metais resultou a sugestão de segregação elétrica de ferro, titânio, boro e alumínio, sempre do lado esquerdo da amostra, com velocidades entre 2 e 6 mm/min, variando a velocidade com a amostra/montagem experimental e não as espécies contaminantes.

Os resultados experimentais de medidas de segregação clássica de impurezas estão de acordo com o modelo clássico, o que fortalece a confiança nos resultados experimentais.

## 4.5 CONCLUSÕES

Uma conclusão recorrente na análise aos resultados deste trabalho é a dificuldade de se levarem a cabo trabalhos de caracterização em amostras não planas. O resultado não surpreende, mas ilustra à partida a dificuldade que se espera enfrentar no momento de estudar materiais com estas características.

Um outro desafio experimental resulta do facto da segregação elétrica ocorrer na fase líquida do silício e a sua deteção ser testada na fase sólida. O gradiente de



concentração de contaminante no líquido é afetado pela segregação convencional. No caso dos metais testados, Ferro e Titânio, o gradiente de concentração que se verifique no líquido, reduz-se no sólido por um fator de  $10^{-6}$  devido aos valores muito baixos dos seus coeficientes de segregação.

Apesar das dificuldades experimentais foi possível demonstrar qualitativamente o efeito da segregação elétrica nas amostras uniformemente contaminadas com fósforo.

Diversas amostras deliberadamente contaminadas com metais foram analisadas por LA-ICPMS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Os resultados experimentais parecem mascarados por um elevado nível de incerteza, associados eventualmente ao desalinhamento entre as linhas de análise e as linhas de zona fundida, que podem levar à comparação, num mesmo perfil, de instantes diferentes do processo de cristalização. A preferência da fixação de impurezas em regiões de defeitos cristalinos como fronteiras de grão, *twins* e deslocamentos podem levar a deslocar as impurezas na sua posição original no líquido. Para minimizar este efeito, recorreu-se à contaminação com Titânio que por ser um elemento mais pesado apresenta menor mobilidade (coeficiente de difusão) no silício sólido.

Os resultados da análise por LA-ICPMS sugerem a migração lateral de ferro, titânio, boro e alumínio. Nas amostras em que o efeito foi visível, a velocidade de migração varia entre 2 a 6 mm/min, pelo menos quatro vezes a estimativa teórica da velocidade de migração (0,42 mm/min) considerando o modelo simples de difusão no campo elétrico presente na zona fundida (c.f. seção 4.2). Esta diferença está possivelmente associada ao efeito de outros mecanismos de migração lateral, nomeadamente a transferência de momento entre eletrões e os átomos das espécies contaminantes e correntes de convecção no líquido.



## 5 TESTE DE MATÉRIAS-PRIMAS DIFERENTES

Neste capítulo explora-se a utilização da técnica de cristalização por zona fundida elétrica em substratos de silício de naturezas diversas. Tratando-se de uma técnica de baixo custo energético com potencial para a produção de silício cristalino de elevada pureza para aplicação fotovoltaica torna-se relevante avaliar a adequabilidade da técnica a materiais que possam beneficiar do potencial de purificação e de cristalização.

Foram testados substratos com e sem estrutura cristalina macroscópica, nomeadamente

- i) Substratos sem estrutura cristalina macroscópica de elevada porosidade:
  - Substratos de silício obtidos por deposição CVD sobre pó de silício (SDS)
  - Substratos de silício aspergido
  - Substrato de pó de silício sinterizado
- ii) Substratos com estrutura cristalina macroscópica:
  - Substratos de silício de origem metalúrgica (UMG-Si)
  - Substratos de poli-silício (Siemens)
  - Substratos de silício quási-mono

### 5.1 SUBSTRATOS SEM ESTRUTURA CRISTALINA MACROSCÓPICA

Todos os materiais testados que carecem de estrutura cristalina macroscópica apresentam níveis elevados de porosidade. A porosidade é medida relativa ao silício cristalino de densidade  $2,329 \text{ g.cm}^{-3}$  [37] considerando que o preenchimento dos poros não contribui para o peso da amostra. A porosidade é determinada experimentalmente utilizando a equação 5.1 onde  $m$  e  $\text{Vol}$  representam a massa e o volume da amostra, e  $\rho_{Si}$  o valor de densidade do silício cristalino.

$$\text{Porosidade} = \left( 1 - \frac{\frac{m}{\text{Vol}}}{\rho_{Si}} \right) \quad \text{Eq. 5.1}$$

A aplicação da técnica a amostras porosas fica limitada pela capacidade de sustentação da zona fundida pelo sólido adjacente. O silício líquido apresenta uma densidade de  $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$  [37], cerca de 10% superior ao silício cristalino, o que provoca um menisco côncavo no líquido conforme ilustrado na figura 5.1.

A altura do menisco em relação à superfície sólida original depende essencialmente de dois fatores, o volume de material líquido e forma do menisco. O volume do líquido é menor que o do sólido (na proporção da relação das densidades  $\rho_{\text{sólido}}/\rho_{\text{líquido}}$ ). Esta diferença é ainda mais significativa devido à porosidade do sólido (que aumenta o seu volume) e o efeito de forças de capilaridade, que reduz o volume de líquido presente.

Havendo uma boa adesão do líquido ao sólido adjacente, a redução o volume de líquido disponível condiciona a forma do menisco e da sua sustentação. A tensão superficial inter-facial trabalha para minimizar a superfície exposta do líquido. A adesão à aresta sólida concorre com a manutenção do filme líquido ao ponto de em muitas condições ser energeticamente favorável a rutura da zona fundida. Este efeito é responsável pela dificuldade experimental de realizar a cristalização de materiais porosos com a técnica da zona fundida elétrica, em que o volume do líquido é muito reduzido.

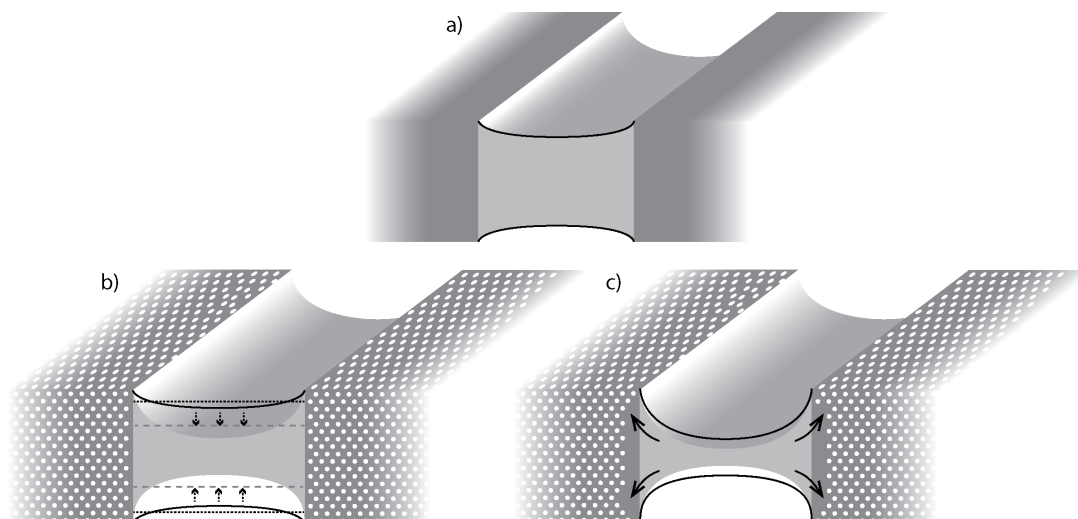


Figura 5.1 - Efeito da porosidade do silício no menisco da zona fundida. No silício maciço a) o menisco da zona fundida assume a forma de referência. Se o material for poroso b), o menisco aumenta a sua curvatura devido à diferença de densidades. A absorção de parte do líquido pelo material poroso em contacto, agudiza a curvatura do menisco c).

### Substratos de silício obtidos por deposição de CVD

Estas amostras, denominadas SDS, foram fornecidas pela empresa SDSIL. O processo de produção utiliza pó de silício como substrato, em cima do qual é depositado silício por CVD a partir de silano [46], [47], [48], [49]. Em algumas das amostras o depósito de silício é feito apenas de um lado da camada de pó enquanto em outras amostras existe um segundo depósito na outra face da amostra, resultando uma sandwich de pó de silício poroso entre duas camadas de silício depositado. Em termos visuais as amostras têm um ar bastante frágil e poroso (figura 5.2).

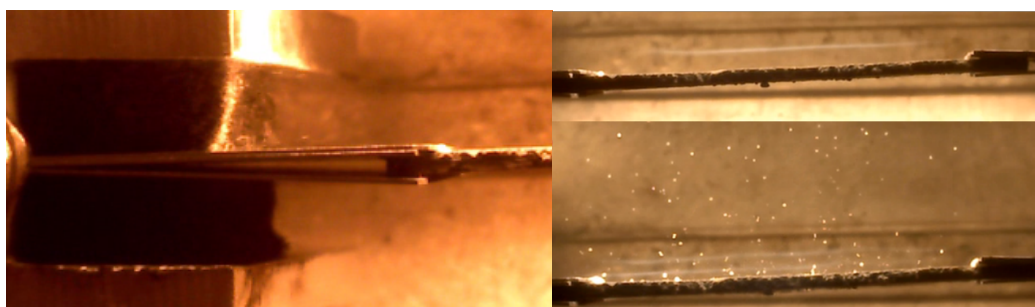
A pré-fita apresenta uma densidade de  $1,80 \text{ g.cm}^{-3}$  que equivale a uma porosidade de 23% e com uma dimensão média de partículas que varia entre 0,7 e 0,8  $\mu\text{m}$ . Por ter uma área de contacto pequena, a condutividade térmica do pó é 4 ordens de magnitude mais baixa do que a condutividade térmica do silício cristalino. A resistividade das amostras processadas é da ordem de 23 a 26  $\Omega\text{.cm}$ .



*Figura 5.2 - Amostra típica de SDS antes da cristalização.*

As amostras de SDS apresentaram vários desafios a nível experimental, nomeadamente baixa condutividade térmica e elétrica, associados à elevada porosidade, que facilmente abre buracos durante a formação da zona fundida. Apresenta também uma espessura elevada (700  $\mu\text{m}$ ) e uma superfície irregular, muitas vezes apresentando aglomerados de pó que dificultam o contacto elétrico com as placas dissipadoras.

Foram testadas diferentes soluções para a fixação das placas dissipadoras. A primeira opção consistiu na fixação da amostra entre três placas dissipadoras (duas do lado da lâmpada e outra do outro lado) o que, devido à espessura da amostra, provoca uma fixação em V, como ilustrado na figura 5.3. Esta configuração foi depois substituída por uma alternativa utilizando um espaçador em silício entre as referidas placas dissipadoras.



*Figura 5.3 – (Esquerda) Placas dissipadoras em “V” devido à espessura da amostra. (Direita) Detalhes de emissão de impurezas durante o processo de cristalização, com descargas elétricas localizadas.*

Durante o processo de cristalização das amostras SDS observou-se a emissão de “fumo” da amostra (presumivelmente impurezas sequestradas nos buracos no material) provocando pequenas descargas elétricas localizadas.

Devido à deficiente troca de calor através da espessura da amostra, existe uma diferença significativa entre a largura da zona fundida no lado virado para a lâmpada (mais larga) e no outro (mais estreita), como ilustrado na figura 5.4.

É de salientar ainda que a elevada espessura da amostra e sua baixa condutividades térmica e elétrica exigem correntes elétricas muito mais elevadas, da ordem de 31 A para a formação do capilar fundido. Após limpeza com HF 4% a observação da amostra cristalizada confirmou o crescimento cristalino ao longo da direção de cristalização (mas não ao longo da espessura), como se pode observar na figura 5.5.

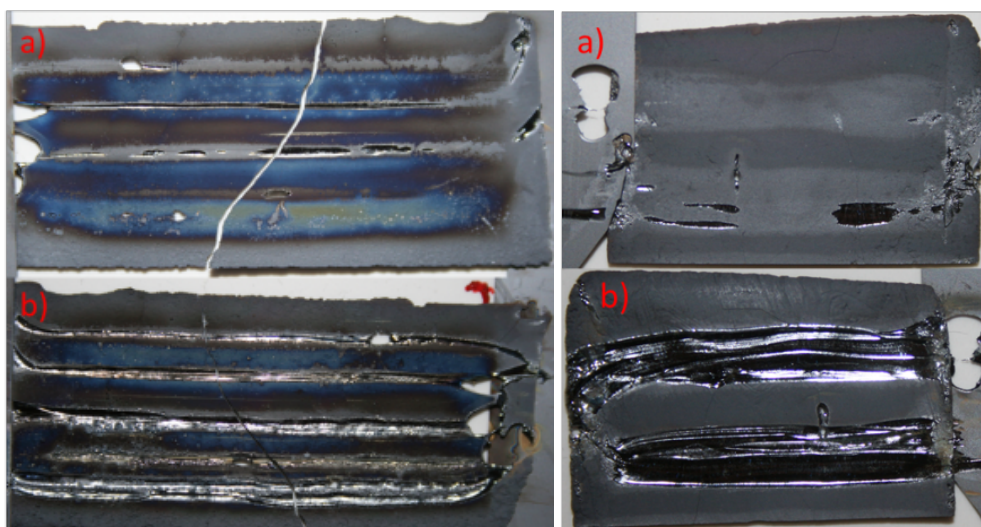


Figura 5.4 - Fotografias frente (a) e verso (b) de duas amostra SDS (esquerda e direita) após cristalização.

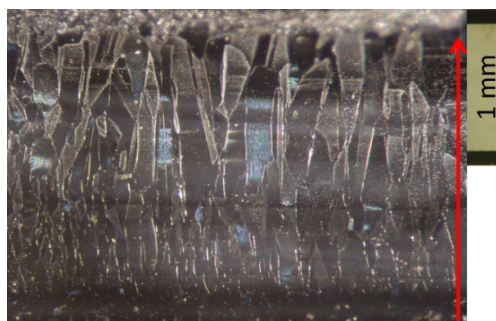


Figura 5.5 – Imagem ao microscópio da parte de trás da amostra. Seta representa a direção de varrimento da ZF.

Um segundo conjunto de ensaios centrou-se na cristalização de amostras com apenas uma camada depositada por CVD, com o substrato de pó exposto diretamente à lâmpada. Os resultados revelaram-se insatisfatórios, com a formação de gotas de silício líquido à superfície que não coalescem. O resultado é o ilustrado na figura 5.6.

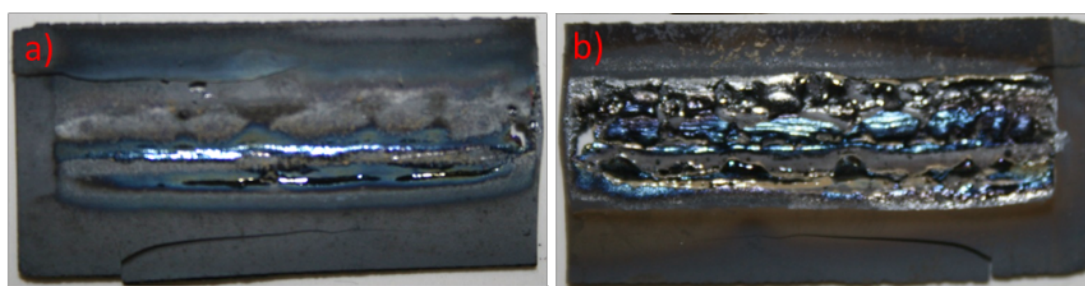


Figura 5.6 – Amostra de SDS com deposição só de um lado após cristalização. a) frente; b) trás.

Finalmente, testou-se uma solução de dupla cristalização, com inversão da amostra entre os dois passos de cristalização. Após o primeiro passo de cristalização a zona cristalizada apresenta uma espessura de 500  $\mu\text{m}$ . A amostra é limpa em HF e procede-se ao segundo passo da cristalização, com a zona ainda não cristalizada exposta diretamente à lâmpada.



Os resultados experimentais, ilustrados na figura 5.7, revelam que foi possível obter uma zona fundida em toda a espessura da amostra com uma zona cristalizada com cerca de 3 mm de altura.

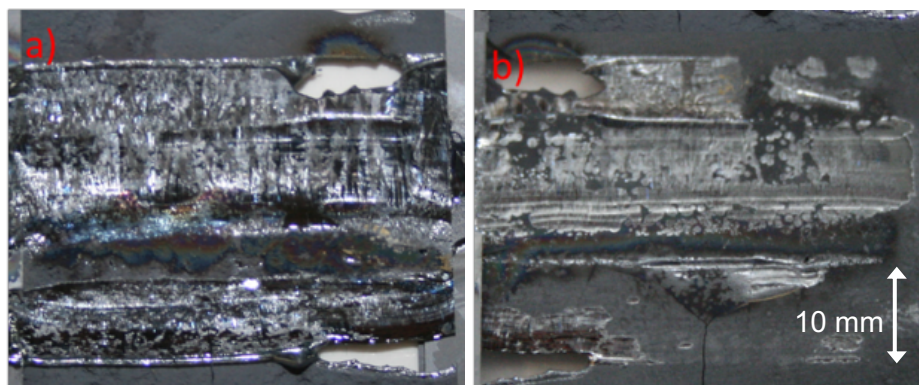


Figura 5.7 – Amostra de SDS após duas recristalizações. a) Parte da frente; b) parte de trás.

#### Substratos de silício aspergido

Estas amostras, produzidas por aspersão de silano num alvo quente [50] foram fornecidas pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, no Brasil. São amostras frágeis e não planas com uma área de  $8 \times 8 \text{ mm}^2$ , o que dificulta a sua manipulação e fixação às placas dissipadoras. A sua pequena dimensão apresenta um novo desafio experimental associado ao facto de ser difícil criar e manter gradientes térmicos suficientes para promover a concentração da corrente elétrica necessária à formação do capilar fundido. O procedimento adotado inclui a passagem rápida do foco da lâmpada, para evitar termalização da amostra.

As fotografias com detalhes das regiões cristalizadas nas várias amostras representadas na figura 5.8 mostram que a superfície exposta diretamente à lâmpada apresenta maior oxidação, presumivelmente proveniente de impurezas sequestradas no interior da amostra inicial. Apesar das regiões cristalizadas serem de pequenas dimensões, é possível observar a formação de grãos cristalinos ao longo da direção de varrimento, embora com uma densidade de defeitos cristalográficos muito significativa, possivelmente associados a precipitados de impurezas contaminantes.

Foi ainda testado uma configuração alternativa, com justaposição de duas amostras. Os resultados foram insatisfatórios, com fusão na linha de contacto entre as amostras provocando a rutura da zona fundida. A figura 5.9 ilustra a montagem experimental.

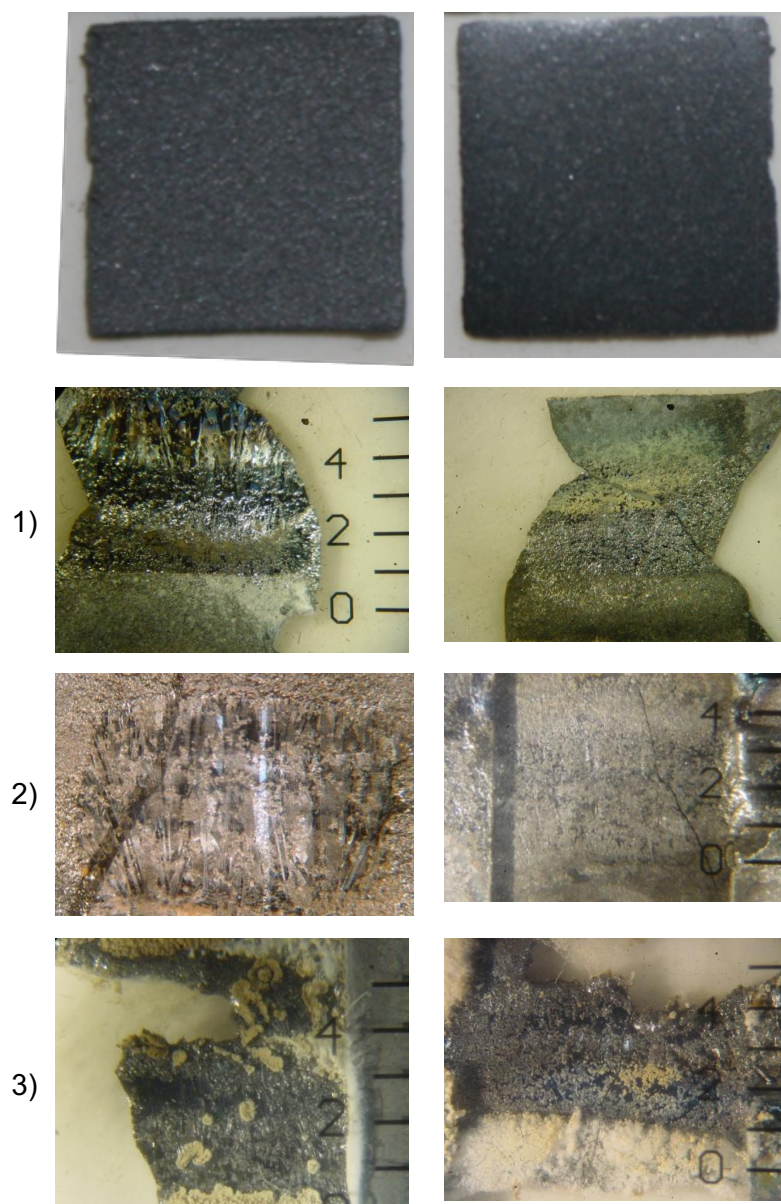


Figura 5.8 – Amostra de silício aspergido antes (no topo) e depois de cristalizado (3 amostras diferentes, 1, 2 e 3). Esquerda, parte da frente; Direita, parte de trás.



Figura 5.9 – Vista de cima da experiência em que se tentaram soldar duas amostras colocando-as lado a lado.



### Substrato de pó de silício sinterizado

Estas amostras, fornecidas pela empresa STILE, foram produzidas por sinterização, um método de compactação a alta pressão e temperatura, mas sem atingir a fase líquida [51]. Estes substratos podem ser cristalizados por métodos óticos, com tempos de vida dos portadores minoritários inferiores a  $1\ \mu\text{s}$  e utilizados para fabrico de células solares com rendimentos da ordem dos 8% [52]. As amostras apresentam dimensões  $25 \times 65\ \text{mm}^2$  e espessura de  $380\ \mu\text{m}$ .

A cristalização por zona fundida elétrica foi realizada a  $4\ \text{mm/s}$ , com corrente de  $19\ \text{A}$ . Após aproximadamente  $2\ \text{cm}$  de cristalização são observáveis cristais entre  $0,2\ \text{mm}$  e  $1\ \text{mm}$  de largura (figura 5.10). Um mesmo período de lavagem da atmosfera foi aplicado para uma amostra de controlo (silício multicristalino com as mesmas dimensões) para assegurar que os efeitos observáveis na superfície da amostra não são provenientes de contaminação atmosférica.

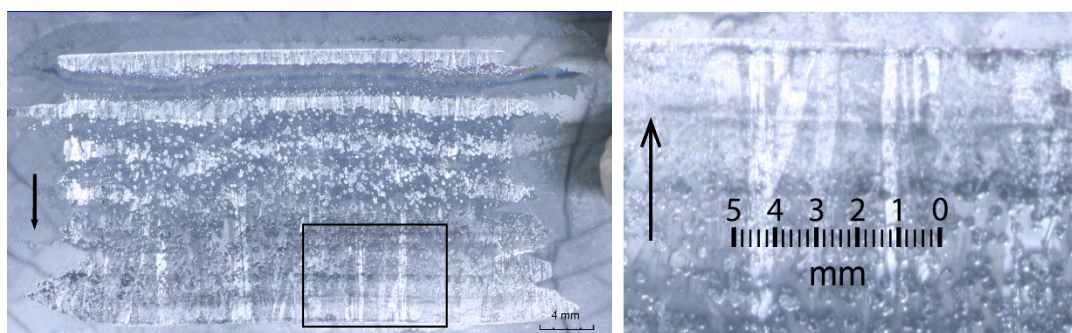


Figura 5.10 – À esquerda, imagem do resultado da cristalização da amostra pó de silício sinterizado com direção de cristalização indicada pela seta. À direita detalhe da zona final de cristalização com alguns cristais colunares bem visíveis.

## **5.2 SUBSTRATOS COM ESTRUTURA CRISTALINA MACROSCÓPICA**

### Substratos de silício de origem metalúrgica (UMG-Si)

As amostras de silício metalúrgico melhorado (*upgraded metallurgic grade silicon*, em inglês) são semelhantes às amostras de silício multicristalino comercial utilizado nos ensaios de desenvolvimento e otimização de cristalização por capilar fundido.

A espessura das amostras é cerca de  $185\ \mu\text{m}$  e a resistividade entre  $2$  e  $4\ \Omega\cdot\text{cm}$ . A resistividade relativamente elevada exigiu correntes de fecho da zona fundida, e de cristalização, da ordem de  $16,5 - 17,5\ \text{A}$ , para tensões de  $22\ \text{V}$ .

Cristalizaram-se 6 amostras com 3 velocidades ( $2$ ,  $4$  e  $7,5\ \text{mm/min}$ ). Três das amostras, cada uma cristalizada a uma velocidade diferente, foram utilizadas para formação de células solares (c.f. capítulo 6).

### Substratos de poli-silício (Siemens)

As amostras de poli-silício apresentam-se sob a forma de pedaços produzidos por *hammering* de cilindros crescidos de fornos Siemens para purificação de silício. Trata-se de um material muito puro, mas com qualidade cristalográfica pobre. As amostras apresentam alguma porosidade, com buracos macroscópicos, assim como abundantes camadas de óxidos, como ilustrado na figura 5.11. As amostras foram cortadas com uma serra diamantada<sup>5</sup> em fatias com cerca 2 a 3 mm de espessura (figura 5.11b).

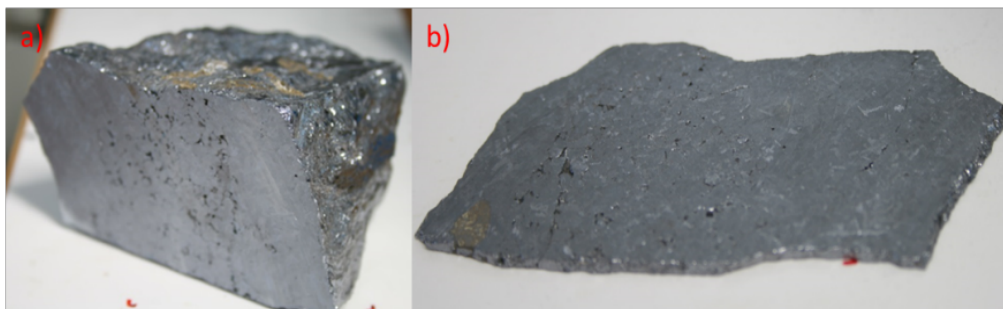


Figura 5.11 – a) “Pedra” de poli-silício de onde se cortam as “fatias” de silício; b) fatia de poli-silício.

Numa primeira fase ensaiou-se o polimento mecânico das amostras, com fixação com cera de abelha a um porta-amostras de alumínio construído para o efeito. Os resultados não foram satisfatórios uma vez que só se conseguiram espessuras da ordem dos 400  $\mu\text{m}$ , sem “esfarelamento” da amostra; demasiado espessas para a formação de um capilar fundido ao longo de toda a espessura. Ao contrário do habitual, é de notar que neste caso a zona fundida superficial surge no lado oposto ao da lâmpada, presumivelmente porque a superfície exposta se encontrava particularmente oxidada (e.g. de óxidos nativos e eventualmente resíduos de cera de abelha, apesar do processo de limpeza em banho ultrassónico de acetona). Os resultados deste estudo preliminar estão ilustrados na figura 5.12.

---

<sup>5</sup> Agradece-se a colaboração do Departamento de Geologia da FCUL para estes cortes.

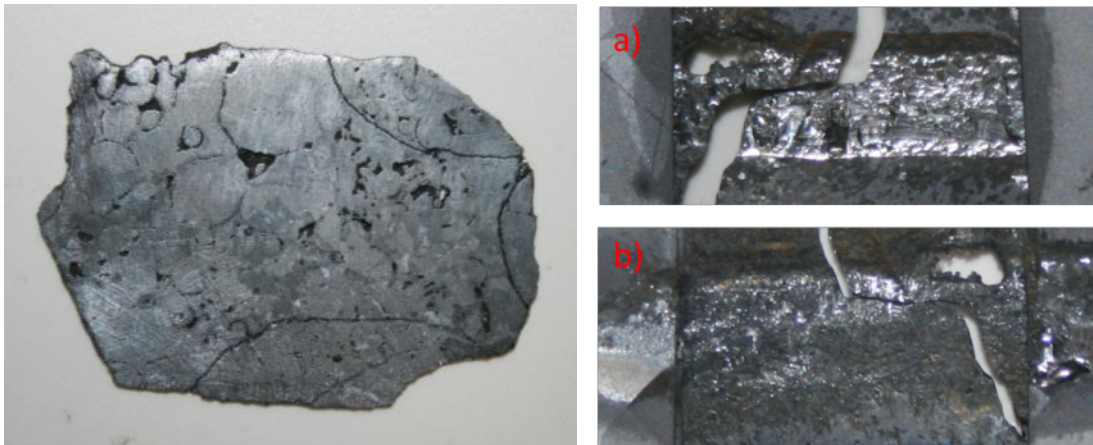


Figura 5.12 – Fatia de poli-silício com 700  $\mu\text{m}$  após polimento e após tentativa de cristalização: a) superfície oposta à lâmpada; b) superfície diretamente iluminada.

Em seguida ensaiou-se um procedimento em dois passos:

- i) polimento mecânico inicial até uma espessura de 1 mm, com a polideira rotativa com lubrificação a água, seguido de,
- ii) polimento químico num banho utilizando 68% de ácido nítrico, 23% de ácido acético e 9% de ácido fluorídrico. A reação é exotérmica e aquece com muita facilidade, entrando em ebulição e deitando fumos tóxicos. Para controlar a reação é necessário mantê-la fria em banho-maria com água e gelo.

A figura 5.13 ilustra o efeito do polimento químico. Como se trata de um polimento químico preferencial, e.g. orientações diferentes são removidas com taxas diferentes, a amostra final apresenta variações de espessura relevantes (entre 150 e 450  $\mu\text{m}$ ).

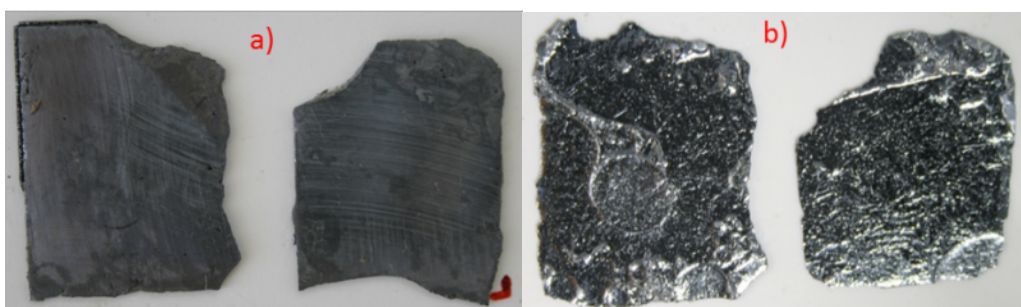


Figura 5.13 – Pedaco de fatia de poli-silício, antes a), e depois b), do polimento químico.

Tendo-se obtido uma espessura satisfatória, cortaram-se as bordas da amostra para ficarem direitas e paralelas e lixou-se um pouco a zona em contacto com as dissipadoras de modo a aumentar a área de contacto e facilitar a passagem de corrente.

Do ponto de vista da cristalização, esta amostra revelou-se significativamente diferente das outras amostras estudadas, não apenas devido à espessura, superior e mais irregular, mas também por se tratar de material virtualmente intrínseco (com

resistividades da ordem de 5000  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) o que requer correntes mais elevadas do que habitualmente (26 A).

A amostra após cristalização fica com a superfície acastanhada e em algumas zonas pode ver-se que se formaram cristais sob zona suja (figura 5.14). Esta “sujidade” provém da própria amostra e com a cristalização a sujidade parece estar a ser varrida para a superfície. É ainda de salientar o facto de a espessura da amostra após cristalização ser de 350 a 425  $\mu\text{m}$ , menos espessa e mais regular do que a matéria-prima.

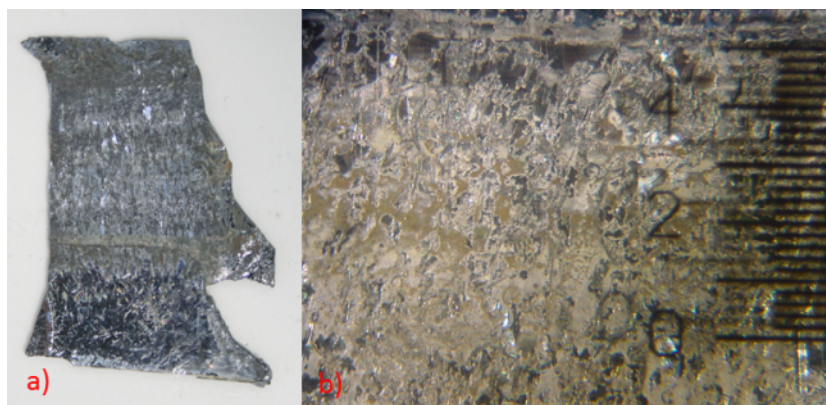


Figura 5.14 – Amostra de poli-silício após cristalização. a) fotografia da amostra, b) pormenor ao microscópio.

### Substratos de silício quasi-mono

Os ensaios com os materiais descritos até agora tinham por objetivo testar a aplicação da técnica de cristalização com zona fundida elétrica em matéria-prima de silício de menor custo, explorando a possibilidade de utilizar o método para produzir substratos para fabrico de células solares de elevada eficiência e baixo custo.

A cristalização dos substratos de silício quasi-mono é, por contraponto, sobretudo uma oportunidade para explorar a formação de grãos cristalinos. As amostras quasi-mono resultam de um processo de *casting* usando uma semente monocristalina e um controlo muito fino de temperatura nos bordos do cadinho de forma a reduzir a propagação para o *bulk* de cristais com outras orientações [53]. Depois de cristalizados, os *bricks* são cortados em *wafers* da forma habitual, pelo que as amostras se apresentam com a forma e dopagem habituais, mas sem fronteiras de grão.

Do ponto de vista experimental, o processo de cristalização por zona fundida elétrica das amostras de silício quasi-mono não apresentou desafios particulares. A espessura das amostras é da ordem dos 200  $\mu\text{m}$  e a resistividade de 0,5 a 1,8  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Foram cristalizadas cinco amostras, com velocidades de cristalização diferentes. A corrente/tensão de fecho foi da ordem de 14 A / 21 V tendo o varrimento sido realizado com corrente/tensão de 15 A / 21 V.

Os resultados experimentais estão ilustrados na figura 5.15. Podemos observar que a qualidade cristalográfica da amostra varia com a velocidade de cristalização,



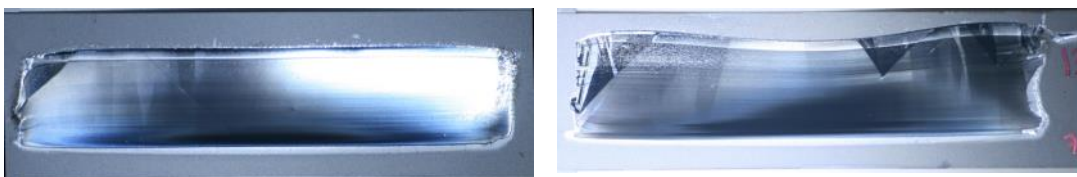
atingindo o ótimo para velocidades da ordem de 7,5 mm/min. Para velocidades superiores a formação de novos cristais ocorre mais cedo.

Estes resultados sugerem que a formação de novos grãos e outros defeitos cristalográficos desenvolvem-se ao fim de um determinado período de tempo, presumivelmente porque defeitos cristalográficos como deslocamentos multiplicam-se, provocando a formação de novos grãos. Por outro lado, cristalizações demasiado rápidas que, como vimos anteriormente, introduzem menos defeitos cristalográficos, aparentemente levam à ocorrência de novos grãos com orientações diferentes. Este efeito pode estar associado a não linearidades do capilar fundido, que são mais frequentes em cristalizações mais rápidas.

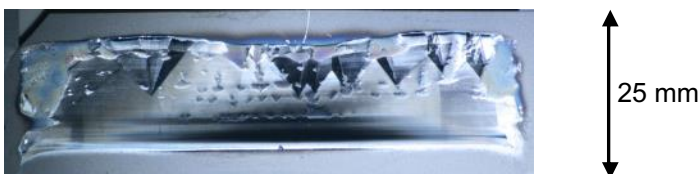
*Varrimento 15 mm/min:*



*Varrimento 7,5 mm/min:*



*Varrimento 4 mm/min:*



*Figura 5.15 – Fotografias de amostras cristalizadas em substratos de silício cristalino quasi-mono para diferentes velocidades de cristalização. Em todas as amostras a cristalização foi feita de baixo para cima.*

É interessante notar que, de uma forma sistemática, a criação de um novo grão com uma orientação cristalográfica diferente introduz perturbações instáveis na rede de forma a que se torna mais provável a criação de novos grãos e novas orientações, como ilustrado na figura 5.16.

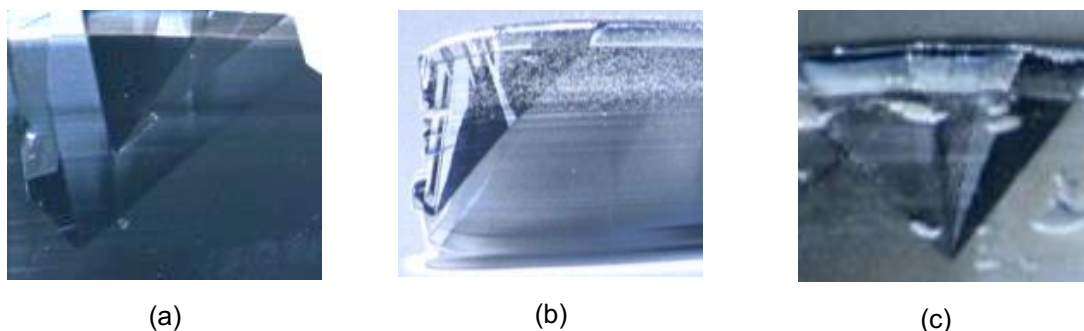


Figura 5.16 – Detalhes das fotografias na figura 5.15, com amostras cristalizadas em substrato quasi-mono. (a)- 15 mm/min, (b)- 7,5 mm/min, (c)- 4 mm/min.

Um outro efeito sistemático é ilustrado no terceiro exemplo (b) da figura 5.16, obtido junto de um dos bordos laterais de uma das amostras cristalizadas. Aqui podemos observar que o bordo lateral da zona cristalizada (a linha formada pelo deslocamento do vértice do capilar fundido) é uma das principais fontes de novos grãos. Mais, ao contrário dos novos grãos formados na região central da amostra que apresentam em geral fronteiras de grão bem definidas, os grãos formados junto do bordo apresentam uma grande diversidade.

### 5.3 ANÁLISE COMPARATIVA

Os ensaios de cristalização das amostras de diferentes proveniências, com diferentes níveis de contaminação e qualidade cristalográfica, serve não apenas para testar a relevância do processo de cristalização com zona fundida elétrica para preparação de substratos para fabrico de células fotovoltaicas, mas também para revelar algumas características sobre o processo em si.

A figura 5.17 apresenta uma análise com os valores de corrente de cristalização em função da espessura para o conjunto de materiais testados. Podemos verificar que, independentemente das outras características particulares das várias amostras, existe uma relação quase linear entre a espessura e a corrente elétrica necessária para a formação do capilar fundido.

De facto, amostras mais espessas apresentam uma condutância térmica mais elevada, o que favorece a extração de calor da zona fundida por condução térmica ao longo da amostra até aos elétrodos.

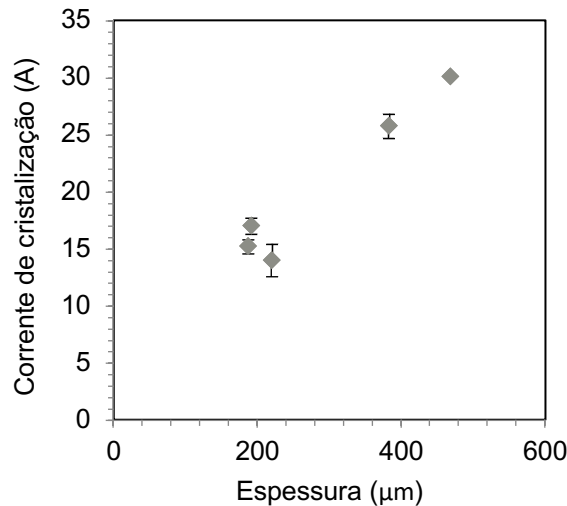


Figura 5.17 -Variação da corrente de cristalização com a espessura das amostras, para o conjunto de materiais testados.

A figura 5.18 representa a corrente de cristalização corrigida pela espessura da amostra (em unidade de Ampère por micrómetro) em função da resistividade das amostras. Podemos observar que amostras com resistividade superior exigem correntes menores, presumivelmente porque o calor de Joule necessário para a cristalização pode ser conseguido com uma corrente menor.

Os tempos de vida das amostras cristalizadas foram caracterizados por mwPCD. Os resultados são apresentados na figura 5.19. No caso das amostras de silício monocristalino e de silício metalúrgico melhorado o tempo de vida diminuiu após a cristalização, enquanto nas amostras de SDS e silício policristalino se observou um aumento do tempo de vida. Uma explicação para este facto é que durante a cristalização com este método o “material de boa qualidade” é degradado pela cristalização (porque estamos a introduzir defeitos e.g. deslocações e, no caso do quasi-mono, fronteiras de grão); pelo contrário os materiais microcristalinos ficam melhores porque durante o processo de cristalização se aumenta a dimensão do grão, reduzindo portanto fronteiras de grão e eliminando centros de recombinação.

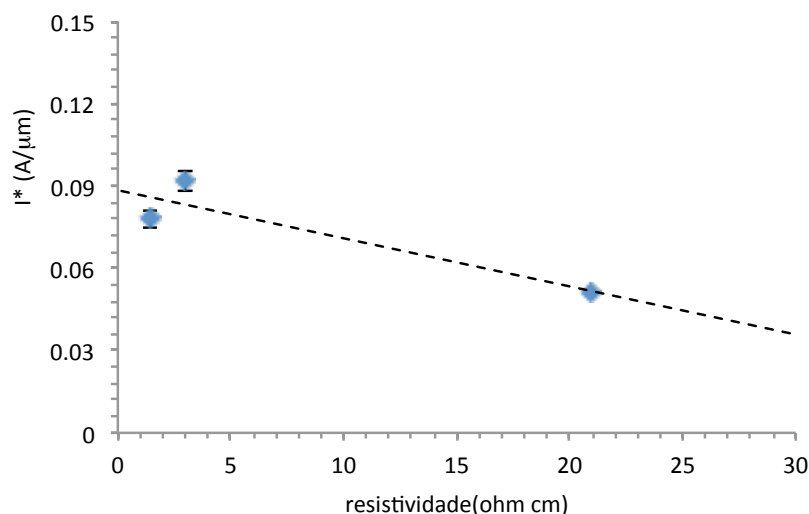


Figura 5.18 – Variação da corrente necessária para cristalizar com a resistividade.

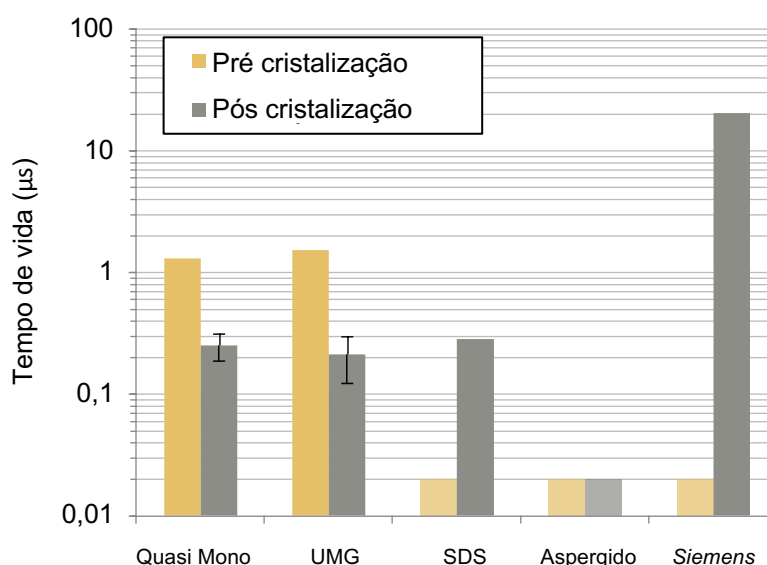


Figura 5.19 – Variação do tempo de vida com a cristalização em diferentes materiais.

A amostra que apresenta os tempos de vida mais elevados é a amostra de silício policristalino (a partir do processo Siemens). Embora se trate de uma amostra de elevada qualidade do ponto de vista da pureza do material, não deveria à partida apresentar resultados muito diferentes das amostras de quasi-mono ou de UMG-Si, que também apresentam níveis de contaminação muito reduzidos.

No entanto, observa-se experimentalmente que os tempos de vida desta amostra são muito superiores, da ordem de 10  $\mu$ s. Este facto pode estar associado ao facto de se tratar de uma amostra anormalmente espessa o que, do ponto de vista térmico, implica que o processo de arrefecimento é qualitativamente diferente do das restantes amostras, pois não só apresenta uma maior inércia térmica como o facto de as perdas de calor pela superfície (via radiação e convecção) serem comparativamente menos significativas. Possivelmente o arrefecimento é mais lento e suave, com menos segundas derivadas, reduzindo a acumulação de tensões residuais normalmente aliviadas pela formação de deslocações e outros defeitos cristalográficos.

## 5.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi demonstrada a possibilidade de aplicação da técnica de cristalização por zona fundida elétrica a uma diversidade de materiais, incluindo substratos porosos sem estrutura cristalográfica macroscópica, silício policristalino e *wafers* de silício melhorado e quasi-mono. Alguns dos materiais levantaram desafios experimentais relevantes, sobretudo associados à porosidade de algumas das amostras, mas também das suas dimensões, propriedades elétricas e mecânicas.

Em geral, a caracterização das amostras cristalizadas permitiu concluir que o processo de cristalização por zona fundida elétrica:



- i) Permite cristalizar amostras de silício micro- ou nano-cristalino formando grãos cristalinos de dimensão macroscópica e com tempos de vida portadores minoritários comparáveis com processos de crescimento de folha de silício;
- ii) A qualidade elétrica das amostras cristalizadas é limitada pela acumulação de tensões residuais e formação de deslocamentos e outros defeitos cristalográficos;
- iii) As tensões residuais e os seus impactos podem ser reduzidos significativamente com amostras mais espessas.

A cristalização por zona fundida elétrica apresenta-se assim como uma forma de preparação de substratos para fabrico de células fotovoltaicas, com baixo custo energético e elevada pureza. Interessa, pois, explorar o seu potencial, avaliando o desempenho de células solares formadas com este tipo de material. É esse o objetivo do capítulo seguinte.



## 6 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Este capítulo descreve o desenvolvimento de métodos otimizados para o fabrico de células fotovoltaicas em substratos cristalizados por zona fundida elétrica e apresenta resultados de um conjunto de células formadas com este tipo de material.

Os processos de fabricação e caracterização descritos neste capítulo foram levados a cabo nas instalações do Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madrid em TecnoGetafe, sob orientação do Professor Carlos del Cañizo.

Mais do que procurar realizar células de elevada eficiência, pretende-se avaliar as propriedades elétricas do material após os processos típicos de formação de uma célula solar, em particular os diversos passos térmicos.

Por outro lado, os processos convencionais de formação de células fotovoltaicas estão desenvolvidos e otimizados para substratos com superfícies planas pelo que é pertinente explorar os desafios associados a amostras com as características morfológicas diferentes com vista à identificação dos desafios relacionados com a introdução deste novo material num eventual processo industrial.

Começa-se por descrever a sequência-base de procedimentos para formação de células solares, identificando os principais passos em que a aplicação a amostras cristalizadas pelo método da zona fundida elétrica exige ajustes no método. Seguidamente propõe-se essas alterações e os resultados da caracterização das células fabricadas.

### 6.1 PROCESSO DE FORMAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

#### 6.1.1 Procedimento geral

O processo geral para a formação de células fotovoltaicas em amostras de silício cristalino planas, é adaptado do trabalho de Ponce-Alcántara *et al.* [54], e segue os passos esquematizados na Figura 6.1, sucintamente descritos a seguir.

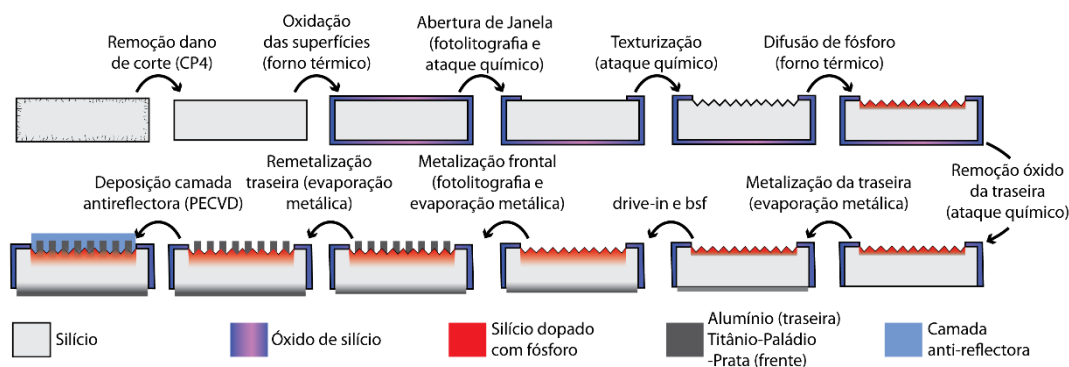


Figura 6.1 - Sequência de passos do processo de formação de células.

Remoção do dano de corte (*saw damage*) - As amostras são mergulhadas durante 6 minutos num banho químico de polimento ( $\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH}$ ) em banho-maria para remover aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  das faces, removendo a superfície exposta aos danos provocados pelas pastas de corte e eventual contaminação por esta mesma. As amostras são depois enxaguadas, o que equivale a um mínimo de três imersões em água ultrapura.

Limpeza das superfícies - Mergulham-se as amostras numa solução de ( $\text{HF:H}_2\text{O}$ ) para remoção de óxido da superfície. As amostras são depois enxaguadas e mergulhadas num banho standard de limpeza alcalino (RCA1) durante 10 minutos a 80 °C. São de novo enxaguadas e mergulhadas no banho de  $\text{HF:H}_2\text{O}$  para remoção do óxido formado durante o banho de limpeza e são enxaguadas antes de serem mergulhadas no banho standard de limpeza ácido (RCA2) durante 10 minutos a 80 °C. Novo enxaguamento, imersão em  $\text{HF:H}_2\text{O}$  e último enxaguamento seguido de secagem com jato de argon.

Oxidação das superfícies - O crescimento de um filme de óxido que servirá de máscara à difusão de fósforo é levada a cabo em dois passos: um primeiro de oxidação seca, onde as amostras são sujeitas a uma temperatura de 1000 °C em atmosfera de oxigénio e um segundo de oxidação húmida com a atmosfera saturada de humidade. O passo seco permite a oxidação lenta, mas estruturada, da superfície que lhe confere propriedades passivantes. O segundo passo em atmosfera húmida promove o crescimento acelerado da camada de óxido. O filme de óxido deve ter espessura suficiente para proteger a superfície coberta da difusão de fósforo.

Abertura da janela (fotolitografia) - A janela vai definir a área ativa da célula. As amostras são cobertas com verniz fotossensível por centrifugação e são colocadas a secar numa estufa seguindo a receita do fabricante do verniz. Repete-se o passo para a outra face das amostras. Faz-se o ajuste das máscaras da janela às amostras e expõem-se as amostras aos UVs com duração e irradiância determinados. Procedese à revelação com solução específica para o verniz utilizado e enxaguam-se e secam-se as amostras.

Abertura da janela no óxido - Submergem-se as amostras individualmente numa solução de HF tamponada ( $\text{HF:H}_2\text{O:NH}_4\text{OH}$ ) para reduzir a reatividade do banho com o verniz. Depois do banho remove-se o verniz imersão em acetona em duas fases seguida de imersão a álcool isopropílico também em duas fases e por fim enxaguase. Segue-se um passo de limpeza das superfícies como descrito acima.

Texturização - A texturização pretende reduzir a refletividade da superfície na zona ativa definida pela janela aberta. Mergulham-se as amostras num banho termostaticado de ( $\text{H}_2\text{O:C}_3\text{H}_7\text{OH:KOH}$ ) a 84 °C durante 60 minutos seguido de enxaguamento. Segue-se um passo de limpeza das superfícies como descrito acima.

Difusão de fósforo - No forno tubular as amostras são sujeitas a uma atmosfera contendo  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  que combinam para dopar as amostras com fósforo.

Medição da resistência de superfície - Com o método de 4 pontos avalia-se a resistência de superfície do emissor formado.

Remoção da camada de óxido da superfície traseira - Com a solução de HF para remoção de óxido, ataca-se o óxido da superfície traseira das amostras, garantindo

que a solução não ataca a moldura de óxido que envolve o emissor. Segue-se um passo de limpeza das superfícies como descrito acima.

Metalização traseira - Evaporação de uma camada de 1,5  $\mu\text{m}$  de alumínio na face traseira.

Difusão de Alumínio e *drive-in* de Fósforo - Introduzem-se as amostras no forno tubular em atmosfera de azoto e oxigénio a 900 °C durante uma hora para redistribuir o fósforo no emissor (*drive-in*) e estabelecimento de contacto entre o alumínio e o silício por difusão.

Metalização frontal - A colocação dos contactos frontais é feita em vários passos:

- i) O passo de fotolitografia, equivalente ao descrito na abertura da janela, desta vez com a máscara em forma de pente, adequada para este fim.
- ii) Ataque ao óxido da superfície exposta, com solução tamponada e sem contacto com a traseira já metalizada.
- iii) Evaporação de 3 camadas metálicas sucessivas, respetivamente, 50 nm Titânio, 20 nm de Paládio e 100 nm de Prata.
- iv) *Lift-off* (destacamento) da camada metálica em excesso depositada sobre a resina, através da dissolução em acetona da resina em duas passagens com enxaguamento após cada uma.
- v) Eletrodeposição de 4-5  $\mu\text{m}$  de Prata para espessamento do contacto.

Nova metalização traseira - Evaporação de 100 nm Alumínio, sobre o alumínio oxidado da traseira.

Camada anti refletora - Deposição de uma camada de Nitreto de Silício Hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{H}$ ) na face frontal por deposição química de vapor assistida por plasma (PCVD), a partir de Silano e Amónia como gases precursores. Esta camada cumpre a função de filme anti refletor e passivante do emissor e a temperatura de aproximadamente 400 °C a que se dá este processo assiste também no estabelecimento do contacto elétrico entre a metalização e o emissor.

## **6.1.2 Técnicas e equipamentos auxiliares**

### **Sistema de corte de amostras a laser**

Nas serras de corte (*dicing saw*) geralmente utilizadas, a fixação das amostras é feita por um sistema de vácuo que as imobiliza numa superfície plana. A profundidade das lâminas é geralmente inferior a um milímetro e o corte faz-se a elevada rotação e lubrificado com jato de água. Se a amostra não for plana, o sistema de vácuo não se mantém selado e a amostra pode-se soltar por ação do movimento da lâmina, dos jatos de água, ou mesmo nunca chegar a fixar-se. Se a amostra apresentar uma curvatura elevada a possibilidade de corte fica também impossibilitada pela limitada profundidade da lâmina.

O laser de corte, conforme instalado no laboratório, apresenta uma tolerância no seu plano de corte de aproximadamente 10 mm. Esta tolerância é suficiente para acomodar a curvatura das amostras. Por outro lado, o corte com laser apresenta o inconveniente de provocar tensões mecânicas induzidas termicamente sobre as

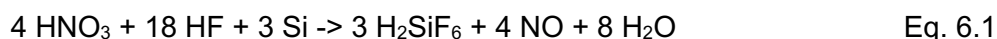
linhas de corte, levando por vezes à perda da amostra. Para maximizar o aproveitamento das amostras após a fase de corte, houve que ajustar a sequência de corte, a velocidade e o número de passagens do laser. O equipamento disponível para este efeito é um laser de díodo, de marca SPI, pulsado, com comprimento de onda de 1048 nm e 20 W de potência acoplado a um sistema ótico com galvanómetro, SCAN MASTER 1000, da Cambridge Technology que possibilita a livre deslocação do foco sobre uma superfície plana quadrada com cerca de 150 mm de lado.

## Banhos Químicos

Ao longo do processamento são utilizadas diversas soluções químicas para fins diversos. Todos os banhos são preparados a partir de soluções concentradas de grau análise, mas ainda assim o elemento crítico no processamento químico das amostras é a água de desionizada. Esta importância é bem ilustrada, por exemplo, pelo facto de que todo o ferro tipicamente presente numa amostra de silício multicristalino de 100 x 30 x 0,24 mm se poder encontrar em apenas 8 gotas de ácido nítrico concentrado grau análise, ou em 3 gotas de água potável [55].

### Remoção dos danos de corte:

Foi utilizada para remoção de danos de corte (*saw damage*) uma solução composta por HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH:HF 45:15:6 em volume. A dinâmica da reação de polimento é complexa, mas pode ser explicada de forma sucinta, conforme descrito nas equações 6.1 e 6.2, dizendo que o ácido nítrico oxida o silício, o ácido acético funciona como solvente prevenindo dissociação do HNO<sub>3</sub> e favorecendo o efeito de polimento e o HF remove o óxido de silício.



A reação é exotérmica e a temperatura deve ser controlada para evitar o aquecimento excessivo. Durante a reação é produzido monóxido de azoto que se dissolve na solução, tornando-a amarelada, que reage com o oxigénio do ar para formar dióxido de azoto, um gás castanho de odor pungente.

### Limpeza RCA

Antes de cada passo de alta temperatura, as amostras são submetidas a banhos RCA (1 e 2) que se destinam a eliminar da superfície contaminantes orgânicos e inorgânicos. A forma de atuação destes banhos passa, pela oxidação das superfícies fixando algumas das impurezas na camada de óxido formada, posteriormente removida (juntamente com as impurezas) por uma passagem por um banho de HF, e pela formação de sais e iões complexos, solúveis, a partir de partículas e elementos metálicos presente na superfície.

Os banhos RCA desenvolvidos por Werner Kern nos laboratórios RCA (Radio Corporation of America) no final dos anos 1960, são dedicados à limpeza das

amostras de silício antes de processos de alta temperatura. O processo de limpeza percorre vários passos:

- i) Imersão numa solução oxidativa de  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}$  (29% em peso de  $\text{NH}_3$ ): $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (5:1:1) entre 75 e 80°C durante 10 minutos para remoção de contaminações orgânicas e partículas;
- ii) Imersão num banho de HF diluído 1:100 para remoção de óxido formado na sequência do banho anterior;
- iii) Imersão numa solução oxidativa de  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$  (39% em peso): $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (5:1:1) entre 75 e 80°C durante 10 minutos para remoção de contaminantes iónicos;
- iv) Imersão num banho de HF diluído 1:100 para remoção de óxido formado na sequência do banho anterior.

### Remoção de óxido

As amostras ao longo do seu processamento são sujeitas por diversas vezes a processos oxidativos que resultam na formação de uma camada de óxido de silício na superfície das amostras. Sempre que seja necessário remover essa camada recorre-se a uma solução envolvendo ácido fluorídrico que apresenta uma elevada afinidade a reagir com o óxido de silício e fraca reatividade com silício. A reação química é a descrita pela equação 6.3:

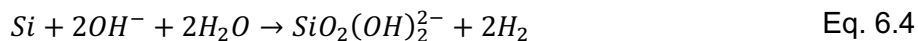


Ao longo do processo são usados diferentes soluções de ácido fluorídrico para remoção de óxido de silício: uma solução de HF em água na relação de 1:100 e uma solução tamponada de HF e  $\text{NH}_4\text{OH}$  na relação 1:9. A primeira é de uso geral, a segunda usa-se quando se pretende remover óxido da superfície do silício de forma seletiva, estando uma parte do óxido exposta e outra protegida por um filme de verniz fotossensível, tipicamente após passos de fotolitografia. Esta solução reduz a agressividade do HF sobre o verniz mantendo a sua capacidade de remover óxido de silício.

### Texturização

As *wafers* de silício depois de cortadas e polidas quimicamente apresentam uma refletividade que ronda os 30%. Uma forma de reduzir a refletividade é através da texturização da superfície, que promove múltiplas reflexões levando a que um fotão interaja com a superfície mais do que uma vez antes de ser rejeitado por reflexão. Utiliza-se uma solução de 10 g de Hidróxido de Potássio em 1 dm<sup>3</sup> de água a que se juntam 75 cm<sup>3</sup> de Álcool Isopropílico durante 60 minutos a 84°C. O Álcool cumpre a função de tensioativo e o KOH é o agente reativo com o Silício. A particularidade desta solução é a sua seletividade quanto aos planos cristalinos com que reage. A solução apresenta uma taxa de reatividade maior com os átomos dispostos segundo os planos {100} e menor para os dos planos cristalográficos {111}. O resultado da exposição a um banho com esta natureza é a progressiva revelação de planos {111} formando na superfície da amostra um padrão de distribuição aleatória de pirâmides cujas faces expõem esses planos. A reação química apresentada na equação 6.4 é a mesma,

mas remover um átomo de um plano cristalográfico {111} altamente compacto é mais difícil do que de qualquer outro plano com menor compactação.



## Fornos térmicos

Os fornos térmicos intervêm em vários momentos do processo de formação de células solares, em particular na formação de máscaras de óxido, na formação do emissor e no processamento do contacto da base.

Foi usado um forno com 8 tubos de quartzo com 1,83 m de comprimento e 14,5 cm de diâmetro com uma extremidade aberta e outra afunilada para aceitar a entrada de gases, representado esquematicamente na figura 6.2. O aquecimento é feito por três grupos de resistências equidistantes no comprimento, em redor de cada tubo, com controlo independente de temperatura até 1200 °C. A boca de cada tubo abre para uma câmara ventilada que evita a entrada de ar contaminado no forno e a exposição do utilizador aos gases utilizados. A temperatura é fixada para o grupo central de cada tubo, a temperatura de cada grupo adjacente é fixada de forma relativa ao grupo central até 400 °C acima ou abaixo do valor do grupo central.

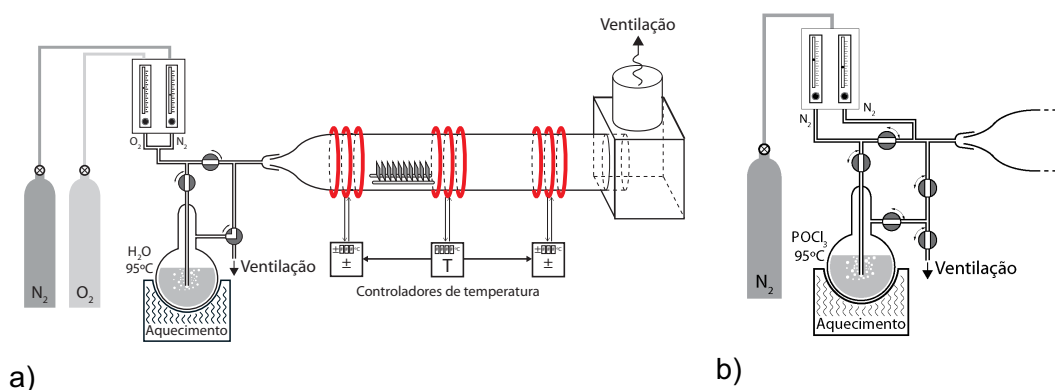


Figura 6.2 Esquematização dos elementos principais de um forno tubular de quartzo, com destaque para os 3 elementos de aquecimento com controlo independente, e para a linha de abastecimento de gases no formato de a) forno de oxidação e de b) forno de dopagem de fósforo.

Cada tubo do forno é utilizado para um processo diferente de forma a controlar contaminação cruzada de amostras. De igual forma, com vista a evitar a contaminação cruzada, todos os utensílios que entram num forno deve ser específico desse mesmo forno e armazenado de forma a evitar, tanto quanto possível, contaminação por contacto, ou então dever ser sujeito a limpeza por banhos químicos. Exemplos destes utensílios são as barcas de transporte das amostras e as barras utilizadas para o seu transporte no interior do forno.

Deve-se ainda salientar que quando a utilização dos fornos se faz com fluxo de gases ativos há que ter em consideração não só o perfil térmico do forno e os caudais dos gases, mas também a disposição das amostras no seu interior.



## Método dos 4 pontos

O nível de dopagem de um emissor é inferido pela sua resistividade e esta por sua vez pela resistência superficial dada pela equação 6.5.

$$R_{sup} = \frac{V}{I} \cdot k \quad \text{Eq. 6.5}$$

onde  $R_{sup}$  é a resistência superficial (em  $\Omega/\square$ ),  $V$  é o valor de tensão em volts medida entre os dois pontos centrais de uma linha de 4 pontos,  $I$  é o valor da corrente em amperes aplicada entre os dois pontos extremos da mesma linha e  $k$  é o fator de correção que compensa os efeitos geométricos e permite que a resistência superficial se relacione com a espessura do filme e com a resistividade do mesmo segundo a expressão

$$R_{sup} = \frac{\rho_{emissor}}{t_{emissor}} \quad \text{Eq. 6.6}$$

onde  $\rho_{emissor}$  representa a resistividade do emissor e  $t_{emissor}$  a espessura do mesmo. O formato mais habitualmente usado apresenta os 4 pontos em linha espaçados de uma distância  $s$ , com a corrente a ser aplicada entre os pontos exteriores e a tensão a ser medida nos interiores.

Quando  $t \ll 2s$ , o fator de correção  $k$  é majorado e converge para  $\frac{\pi}{\ln 2} = 4,53$ . Se os pontos se mantiverem afastados do bordo da amostra a uma distância  $d > 7s$  o erro no fator de correção  $k$  anteriormente definido é inferior a 20% [56].

No estudo presente foi utilizado um sistema de 4 pontos com distância  $s$  entre pontos de 1 mm. No estudo presente a dimensão do emissor é de 17x17 mm o que permite a utilização da aproximação  $\frac{\pi}{\ln 2}$  considerando um erro por excesso máximo de 20%.

## Fotolitografia

A fotolitografia é uma técnica auxiliar utilizada para definir estruturas na superfície das amostras. A técnica pode ser usada de forma subtrativa ou aditiva. A utilização subtrativa, acontece quando se define uma região a ser removida, por exemplo, a abertura de uma janela numa camada de óxido de silício. Na utilização aditiva, a técnica é usada para definir uma região onde se vai crescer uma nova estrutura, por exemplo, a formação dos contactos frontais. Neste caso o processo exige um passo adicional (*Lift-Off*) onde, com a remoção do verniz não sensibilizado, se remove também o material excedentário depositado sobre ele.

A sequência do processo (para verniz positivo) é representada na figura 6.3 e cobre os seguintes passos:

- i) partindo de uma amostra limpa, espalha-se uma camada de verniz fotossensível sobre a amostra, por um processo de centrifugação habitualmente conhecido por *Spin-coating*,
- ii) coloca-se uma máscara com o padrão que se pretende reproduzir sobre a amostra e,
- iii) expõe-se o conjunto à radiação UV para sensibilizar o verniz;

- iv) imerge-se a amostra num banho de revelação, onde o verniz exposto é removido e
- v) obtém-se uma superfície protegida por verniz exceto no padrão exposto.

O processo segue então uma das duas vias (aditiva ou subtrativa) ou numa combinação de ambas. Na via subtrativa, a amostra é levada um banho químico que ataca a amostra na região exposta e em seguida remove-se o verniz fotossensível ficando a amostra com o padrão marcado em baixo relevo. Na via aditiva uma camada de material é aplicada sobre a superfície cobrindo verniz e padrão exposto e em seguida remove-se o verniz juntamente com o material depositado sobre o mesmo, num processo conhecido por *Lift-off*, ficando a amostra com um padrão em alto relevo do material aplicado.

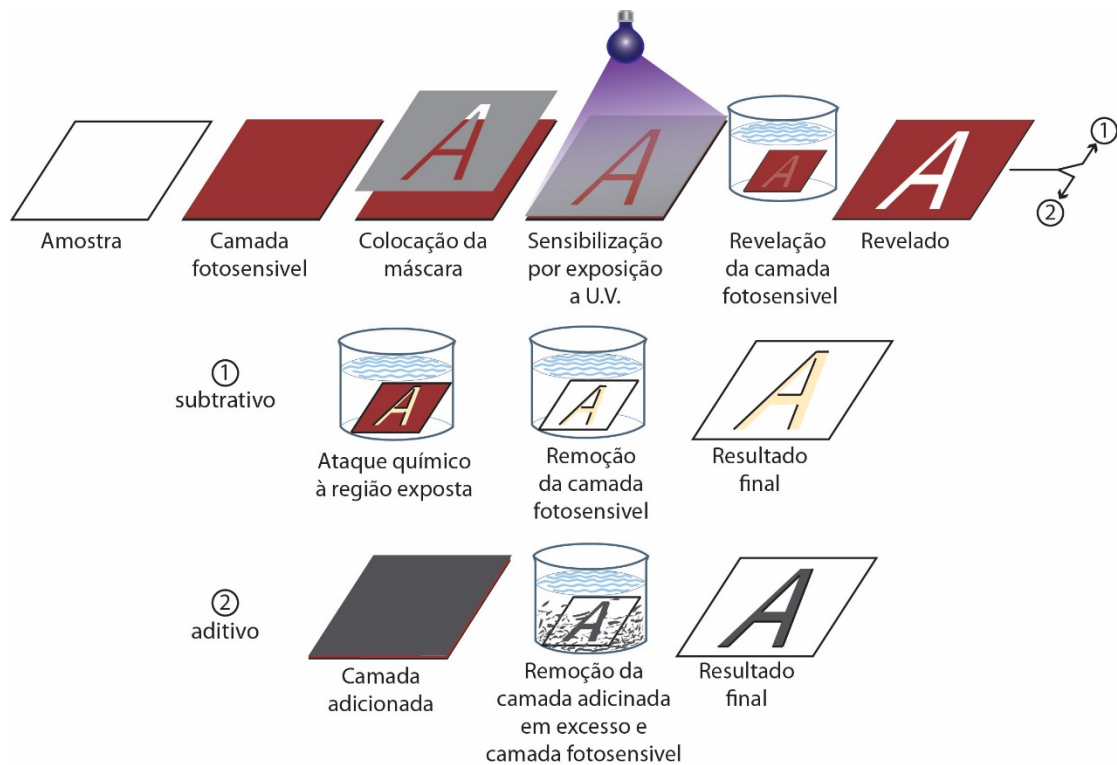


Figura 6.3 Representação dos passos do processo de fotolitografia para duas vias possíveis: aditiva e subtrativa.

Dependente das máscaras utilizadas e do objetivo final pode-se utilizar um verniz positivo ou negativo. Esta nomenclatura descreve o que acontece à imagem formada pelo verniz depois de revelada em relação à imagem da máscara, ou seja, se a imagem se reproduz (zona transparente é aberta) ou se se inverte (zona transparente é opaca).

Neste trabalho foi usado verniz fotossensível positiva (Picroposit 1470) distribuída pela superfície das amostras por centrifugação a 3000 rpm durante 50 segundos, seca em estufa a 95 °C durante 25 minutos. O equipamento de centrifugação (*spinner*) fixa as amostras por sucção num disco e fá-las girar a uma velocidade controlada para permitir uma distribuição uniforme e reproductível do verniz fotossensível sobre a superfície. Notar que este método não pode ser usado directamente com amostras

cristalizadas por capilar fundido devido à sua forma irregular. Na secção 6.2.2 descrevem-se as alterações realizadas para ultrapassar estas limitações.

Uma vez espalhado o verniz sobre a superfície das amostras, passa-se à fase de sensibilização. Coloca-se sobre a amostra uma máscara com o padrão que se pretende reproduzir no verniz e expõe-se à luz ultra-violeta, com intensidade e duração pré-definidos. Uma vez mais, a morfologia das amostras impede a utilização do Alinhador, equipamento que permite alinhar pontos de referência da máscara em vidro com marcas nas amostras, maximizando o contacto entre amostra e a máscara para expor o conjunto a um campo homogéneo de luz UV.

### **Evaporadora de filmes metálicos**

A formação de células solares envolve a formação de contactos metálicos sobre as superfícies das amostras. Dos vários métodos disponíveis para este fim o utilizado neste trabalho foi a deposição de filmes metálicos por evaporação do metal. Esta técnica baseia-se no aquecimento do metal a depositar até à sua temperatura de evaporação num ambiente de alto vácuo que proporciona um elevado alcance espacial dos vapores metálicos, a ausência de perda de calor do metal líquido por convecção e a diminuição do ponto de ebulição por redução da pressão.

O equipamento que permite levar a cabo a evaporação de filmes metálico chama-se evaporadora e congrega vários sistemas:

- i) Sistema de vácuo,
- ii) Sistema de aquecimento do alvo,
- iii) Sistema de refrigeração e,
- iv) Sistema de medição da espessura depositada.

O aquecimento do alvo é levado a cabo por um canhão de eletrões que faz incidir sobre o alvo metálico o seu feixe dirigido por um campo magnético manipulável. A câmara onde se faz a evaporação é formada por uma campânula metálica refrigerada a água que delimita o volume da zona de trabalho onde se encontram as amostras, sensor de espessura e canhão de eletrões com alvo metálico. O sistema que evacua a campânula usa uma bomba difusora para alcançar o alto vácuo e uma rotatória para o primeiro estágio de vácuo e para apoio à bomba difusora. A medição da espessura do filme depositado é feita através da medição da alteração da frequência própria de oscilação de um cristal de quartzo, com um sistema de leitura que apresenta apenas a espessura depositada.

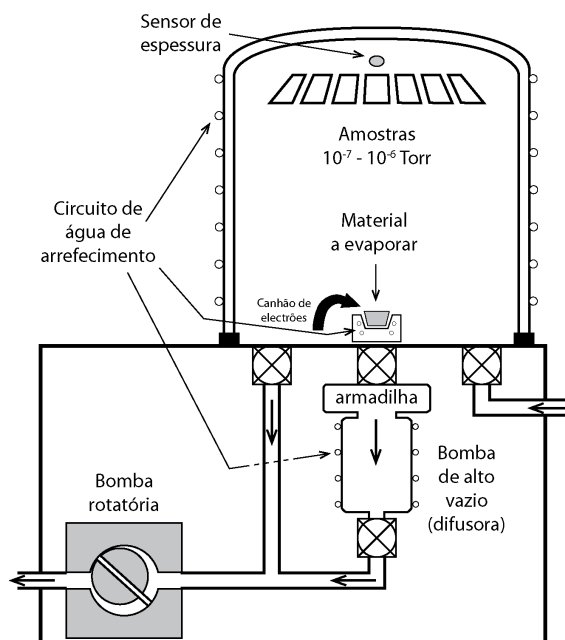


Figura 6.4 Esquema da disposição dos principais sistemas envolvidos na evaporadora de filmes metálicos.

### Reator de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD)

O reator de PECVD é utilizado na fase final de formação da célula fotovoltaica para a deposição de uma camada de nitreto de silício de fórmula genérica ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) com a dupla função de reduzir a refletividade da superfície e passivação, da superfície das amostras e do seu interior, por difusão de hidrogénio.

O reator é formado por uma câmara para alto vácuo, com um tabuleiro central onde se dispõe as amostras, aquecido a 400 °C. Para a formação do filme  $\text{SiN}_x\text{:H}$  são utilizados dois gases percursores, silano ( $\text{SiH}_4$ ) e amónia ( $\text{NH}_3$ ). Para limpeza, diluição e como catalisador é também usado árgon (Ar).

A formação de plasma a partir dos gases percursores é promovida por duas fontes de energia, uma fonte rádio frequência (RF) e uma fonte de micro-ondas. A utilização deste equipamento e o resultado final depende de *receitas* de diversos parâmetros, cujo desenvolvimento não se abordou no decorrer deste trabalho. Os parâmetros críticos para o resultado final passam pela definição dos tempos de aquecimento do tabuleiro e a sua temperatura, caudal de árgon, silano e amónia, ordem de entrada dos gases, potência nas fontes RF e micro-ondas, duração do funcionamento das fontes e ordem de entrada em funcionamento.

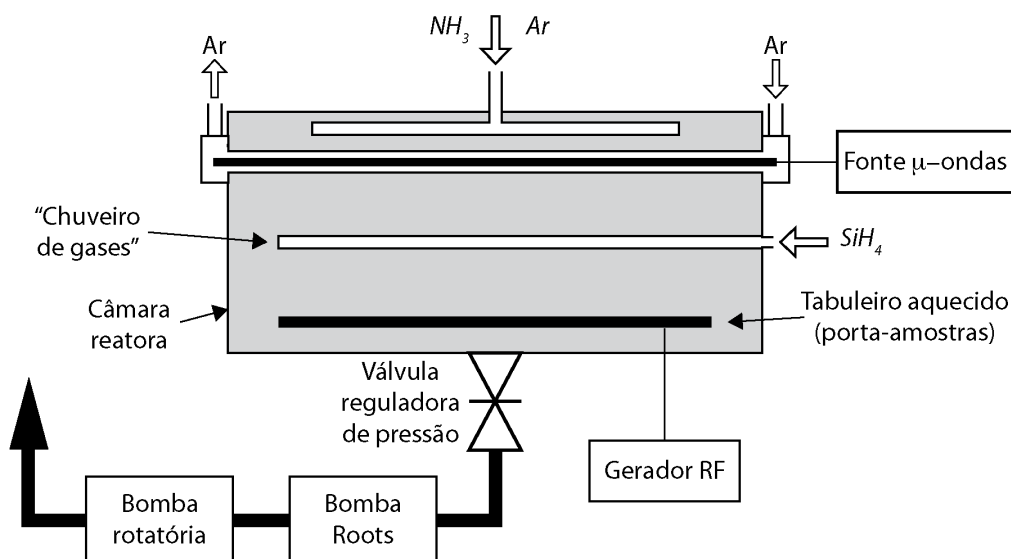


Figura 6.5 Esquematização dos principais sistemas associados ao reator PECVD para a deposição da camada de  $\text{SiNx:H}$ .

## 6.2 PROCESSO ADAPTADO PARA AMOSTRAS IRREGULARES

Para processar as amostras de material cristalizado, alguns passos do processo geral, tiveram de sofrer alterações. Nas seguintes secções descreve-se em mais detalhe as principais alterações ao procedimento geral descrito anteriormente.

### 6.2.1 Preparação de superfícies

Devido à manipulação prévia, com processos de corte de amostras, manipulação para embalagem, exposição atmosférica etc., as superfícies encontram-se potencialmente contaminadas. O primeiro passo de polimento químico destina-se a remover o dano gerado no momento do corte do silício em *wafers*. No caso particular das amostras cristalizadas por zona fundida, esse dano de superfície não existe, mas manteve-se o passo com vista à remoção física de uma superfície oxidada e potencialmente contaminada e acima de tudo para submeter as amostras, tanto quanto possível, aos mesmos processos que as amostras de controlo, que necessitavam do passo de remoção de dano de corte. Para os banhos fabricou-se um porta-amostras de quartzo adequado às dimensões das amostras. Foi tida em atenção a tendência de as amostras saírem do seu lugar no porta-amostras devido à sua pequena dimensão e curvatura, quando sujeitas à turbulência dos banhos químicos de polimento e de limpeza quer a necessidade de manter as amostras impedidas de saírem do seu lugar.

### 6.2.2 Fotolitografia e Metalização

Os desafios a serem ultrapassados nos passos de fotolitografia devido à morfologia das amostras foram os seguintes:

- i) Fixação das amostras ao equipamento de espalhamento de verniz por centrifugação; e
- ii) Ajuste de máscaras à superfície irregular das amostras.

O sistema de fixação das amostras ao *spinner*, por sucção, dependia da existência de uma superfície plana com 20 mm de diâmetros (figura 6.6). Na ausência destas condições foi produzida uma estrutura para reduzir o contacto com a amostra para uma área em que esta se comportasse como plana. Utilizou-se um material elástico (latex) capaz de alguma acomodação à superfície das amostras reduzindo a área de contacto para uma circunferência de 5 mm de diâmetro e mantendo a estanquicidade no porta-amostras do equipamento.

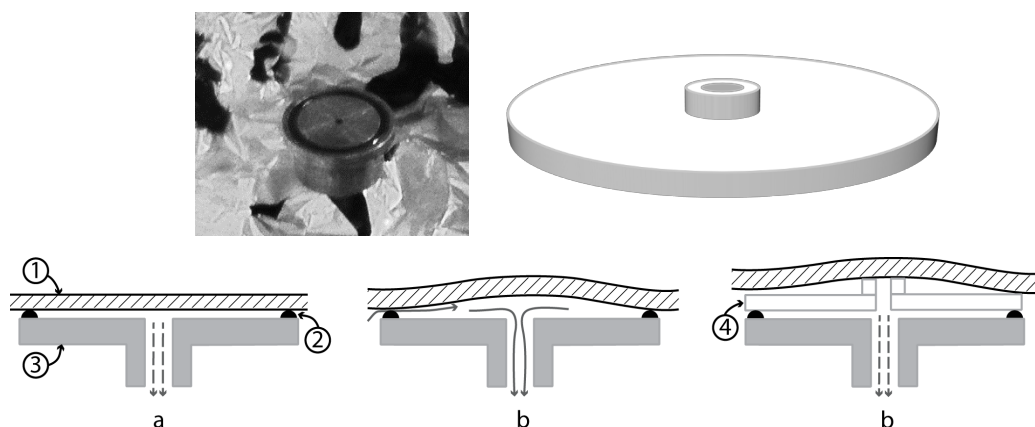


Figura 6.6 -(Em cima à esquerda) imagem real do ponto de fixação de amostras do equipamento de “Spin Coating”. (Em cima à direita) representação da peça de adaptação para amostras irregulares em latex. (Em baixo) a) Fixação de amostras planas (1) ao suporte de rotação (3) através de sucção vedada pela junta toroidal (2). b) As amostras irregulares não permitem uma boa vedação em toda a extensão da junta toroidal. c) A utilização da peça de adaptação (4) reduz a região de contacto com a amostra permitindo a vedação junto da amostra e da junta toroidal.

O problema da fixação de máscaras à superfície irregular da amostra, obrigou à recriação de um novo sistema de máscaras com alguma maleabilidade e a um método de ajuste da máscara à amostra com capacidade de acomodar curvaturas.

No momento da abertura das janelas, a solução passou por colocar as amostras dentro de um saco com fecho heremético tipo *ziplock* sobre o qual se havia depositado um filme de alumínio com uma janela aberta de  $17 \times 17 \text{ mm}^2$ , e de onde se extairia o ar com recurso a uma ventosa e uma bomba de vácuo. Esta primeira abordagem permitia acomodar alguma curvatura mas o material do saco ainda mostrou alguma falta de flexibilidade e o alinhamento da janela com as amostras mostrou-se problemático pelo que esta abordagem evoluiu para um novo método na definição dos contactos do emissor.

Foi usado o sistema esquematizado na Figura 6.7.7 composto por um tubo em anel ligado a uma bomba de vácuo. O anel é pousado sobre uma película plástica flexível tensionada sobre uma caixa de Petri, depois é colocada a amostra sobre a película no centro do anel e a máscara sobre a amostra. Quando todo o conjunto é coberto por uma nova película no topo, forma-se um compartimento fechado, e a acção da bomba de vácuo leva a que as películas se deformem e ajustem à amostra e juntamente com a máscara (figura 6.8).

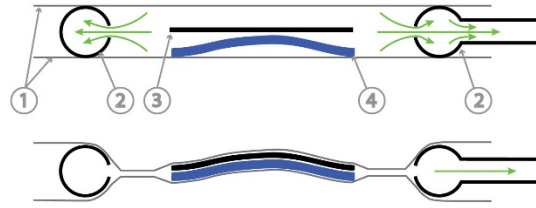


Figura 6.7 -Esquemática do sistema de ajuste da máscara à amostra. (Cima) No espaço entre as duas películas plásticas (1) espaçadas pelo anel de sucção de ar (2), estão colocadas a máscara (3) e a amostra (4). (Baixo) Quando o ar é sugado do espaço intermédio, as películas terão ajustado a máscara à amostra.

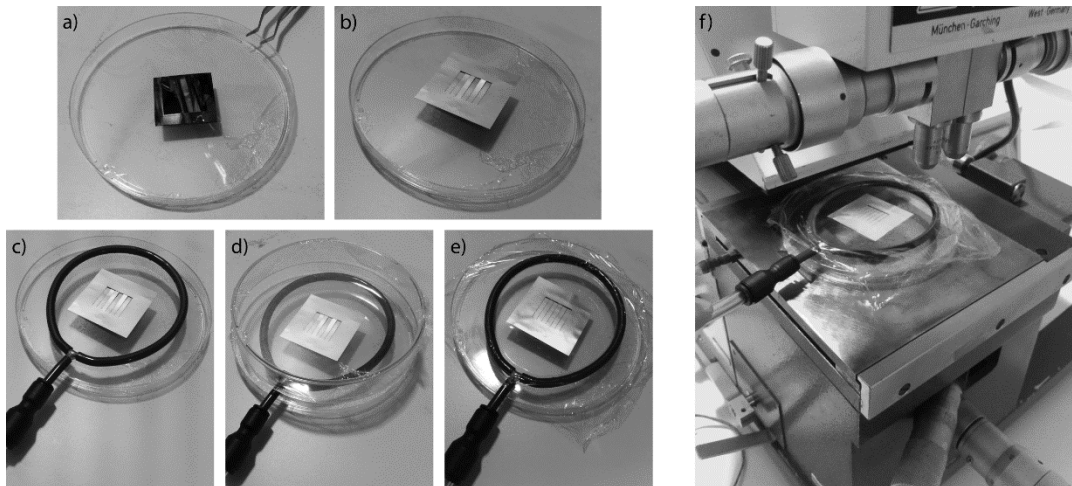


Figura 6.8 - Detalhe a sequência de sensibilização na fotolitografia em forma adaptada. a)- Colocação da amostra sobre o filme plástico tensionado. b)- Colocação da máscara sobre a amostra. c)- Colocação do anel de sucção em redor da amostra. d)- Cobrimento do conjunto anel-amostra-máscara com película tensionada. e)- Ajuste da máscara à amostra por esmagamento entre películas por ação da pressão atmosférica. f)- Colocação do conjunto para sensibilização do verniz.

Para esta solução, foram produzidas novas máscaras em folha de alumínio com recurso ao laser de corte (figura 6.9). A folha de alumínio permite alguma flexibilidade na adaptação a curvaturas cilíndricas embora apresente problemas em curvaturas esféricas ou de sela de cavalo. A largura dos dedos varia entre os 50  $\mu\text{m}$  e os 100  $\mu\text{m}$  e está limitada pela resolução da linha de corte do laser sobre folha de alumínio.

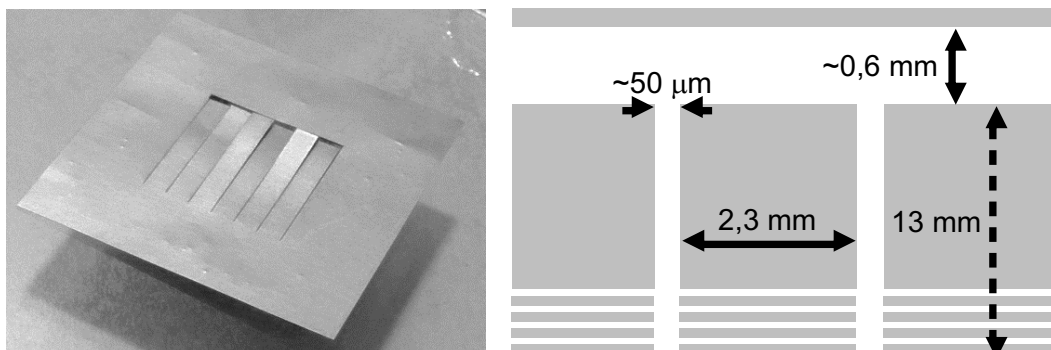


Figura 6.9 -(Esquerda) Imagem da máscara para os contactos frontais em folha de alumínio. (Direita) Esquemática da máscara com identificação das dimensões (zonas cinzentas representam máscara opaca).



A distância entre dedos de aproximadamente 2 mm resulta do compromisso entre minimizar a perda relativa de potência e a obtenção de uma máscara flexível com resistência à manipulação (figura 6.10). A espessura final dos contactos foi escolhida de forma a manter a secção do contacto. No processo geral utilizam-se contactos com 10  $\mu\text{m}$  de largura e a espessura de 4-5  $\mu\text{m}$  o que equivale a uma secção de  $<50 \mu\text{m}^2$ . Para manter esta secção com uma largura de 50-100  $\mu\text{m}$  a espessura deveria ser de 1-0,5  $\mu\text{m}$ .

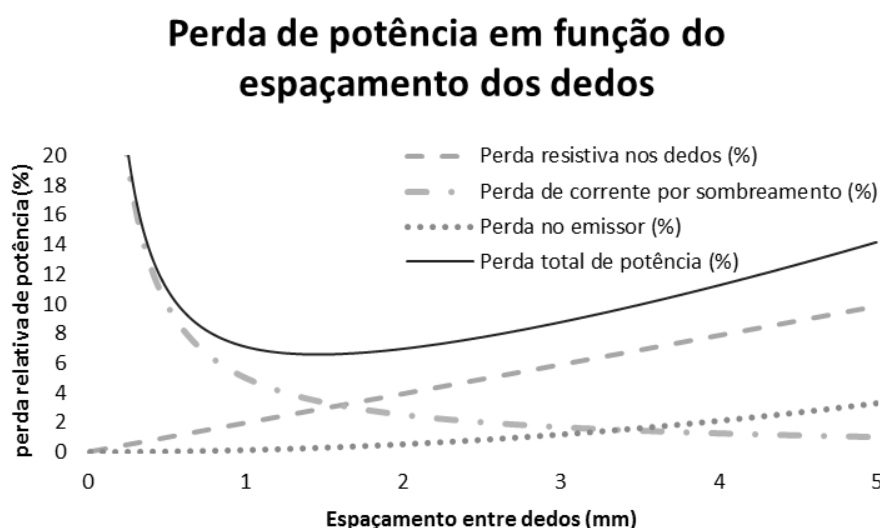


Figura 6.10 – Perda relativa de potência relativa a sombreamento, resistência do emissor e resistência dos contactos, calculada para os seguintes parâmetros: Comprimento dos dedos 13 mm, resistência de superfície no emissor- 27,2  $\Omega/\text{square}$ , resistividade dos contactos 3  $\mu\Omega/\text{cm}$  (resistência típica de pastas de prata [57]), largura dos dedos 50  $\mu\text{m}$ , espessura dos dedos  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Adaptado de (PVEducation [58]).

### 6.2.3 Curva IV

Foi usado um simulador solar Oriel Sol3A e uma Fonte/Medidor Keithley SourceMeter para obter as curvas IV características das amostras. O contacto traseiro das células é suposto ser mantido em bom contacto óhmico contra a superfície metálica plana do simulador e esta fixação é assegurada por efeito de sucção de ar. A natureza curva das amostras obrigou uma vez mais à utilização de um dispositivo intermediário entre a superfície da amostra e a base do simulador, reduzindo a área de contacto com a amostra, permitindo a selagem de ar junto à amostra e junto à base, e assegurando contacto elétrico entre os dois. A solução utilizada foi a de recorrer ao dispositivo usado para o *spin-coating* revestido agora com folha de alumínio.

Das curvas IV foram obtidos os parâmetros principais: eficiência de conversão, tensão em circuito aberto –  $V_{oc}$  (*open circuit*), densidade de corrente em curto-circuito –  $J_{sc}$  (*short circuit*), fator de forma – FF (*fill factor*), resistência em  $V_{oc}$  –  $R_s$  (*series resistance*), resistência em  $I_{sc}$  –  $R_{sh}$  (*shunt resistance*).

### 6.2.4 Resposta espectral, Rendimento Quântico Interno/Externo

Foi utilizado um equipamento Oriel IQE-200 para a aquisição dos dados de resposta espectral e rendimento quântico interno e externo. À semelhança da leitura da curva



IV, este equipamento assegura o contacto óhmico contra a base metálica através de sucção de ar. Foi necessário contornar o problema das amostras de superfície irregular pelo mesmo método usado para a leitura da curva IV.

O equipamento ilumina a célula em teste com um feixe de luz de intensidade e comprimento de onda conhecidos com aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$ . Este nível de resolução em amostras de silício multicristalino com grãos com diferentes orientações torna pouco significativa a medida de rendimento quântico interno. No entanto a resposta espectral pode ser usada para estimar o comprimento de difusão dos portadores minoritários  $L_n$  utilizando a resposta da célula na banda de infravermelhos com  $\lambda$  entre os 800 e 1000 nm.

### 6.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Utilizando os métodos descritos anteriormente foram processadas e caracterizadas um conjunto de células fotovoltaicas em diferentes materiais cristalizados pelo processo de cristalização com zona fundida elétrica.

Foi preparado um segundo grupo de teste de amostras para testar a otimização dos métodos de processamento, mas a difusão deficiente não permitiu obter células funcionais que justificassem a análise de dados de caracterização elétrica, embora tenham servido para testar o desenvolvimento das técnicas de fotolitografia.

#### 6.3.1 Taxa de aproveitamento

Ao longo de todo o processo foram observadas taxas de perda elevadas. Das 71 amostras selecionadas para formação de células solares, 63 foram de facto processadas e 55 terminadas. Destas, 38 apresentaram fatores de preenchimento superior a 26.5%, valor que foi considerado limite para o sucesso do processo de formação (c.f. discussão na secção 6.4.2).

A tabela 6.1 resume as perdas associadas ao corte e transporte das amostras e a todo o processo de formação de células onde se pode constatar que o número de amostras perdidas durante o corte e transporte é igual ao número de amostras perdidas ao longo de todo o processo de formação de células fotovoltaicas.

*Tabela 6.1 –Número de amostras perdidas durante o processo.*

Perdas	
Corte + transporte	8
Processamento das células	8
Rejeição por FF < 26.5%	17

Estes valores elevados refletem o carácter exploratório deste trabalho e, em certas fases, com porta-amostras não otimizados (e.g. evaporadora, forno, etc.). Tendo em

conta a exposição à manipulação, o corte das amostras revelou ser o passo mais crítico de todo o processo.

### 6.3.2 Composição do grupo de amostras

O conjunto de amostras envolvidas neste estudo foi selecionado de forma a oferecer possibilidades de análise do impacto de diversas variáveis relacionadas com o material e com os parâmetros de cristalização no desempenho das células obtidas.

O conjunto incluía amostras de controlo de silício multicristalino, tipo p, não recristalizado, de resistividade compreendida entre 0,5-2,0 Ohm.cm, amostras de silício multicristalino (da mesma qualidade das células de controlo), cristalizadas por zona fundida elétrica, de silício metalúrgico melhorado (*Upgraded Metallurgical Grade silicon* – UMG Si) e ainda duas amostras cristalizadas por zona fundida elétrica fechada (*Closed Molten Zone* - CMZ) [59] A tabela 6.2 resume a composição do grupo.

Tabela 6.2 – Natureza e número de amostras processadas.

Material	Quantidade
<b>Controlo</b>	15
<b>Si-mc</b>	18
<b>UMG</b>	3
<b>CMZ</b>	2

As amostras cristalizadas por zona fundida elétrica apresentavam variações nos parâmetros de cristalização, nomeadamente: velocidade de cristalização (de 2 a 15 mm/min), velocidade de recozimento (7,5 e 15 mm/min) e posição relativa do campo elétrico.

### 6.3.3 Difusão

Para a formação do emissor todas as amostras foram processadas em simultâneo. A resistividade superficial, medida pelo método de 4 pontos, teve o valor médio de 26,38  $\Omega/\square$ , quando o valor pretendido era 40  $\Omega/\square$ . Este excesso de dopagem face ao esperado poderá ser atribuído à utilização de uma nova fonte de POCl possivelmente mais ativa.

A figura 6.11 apresenta a resistência superficial do emissor em função da sua posição na barquinha. É possível verificar uma tendência de aumento da resistividade com a proximidade da fonte de gás. Este resultado pode ser atribuído a um efeito de sombra provocado pela barreira, que reduz a exposição das amostras à renovação da atmosfera dopante por efeito de camada limite.

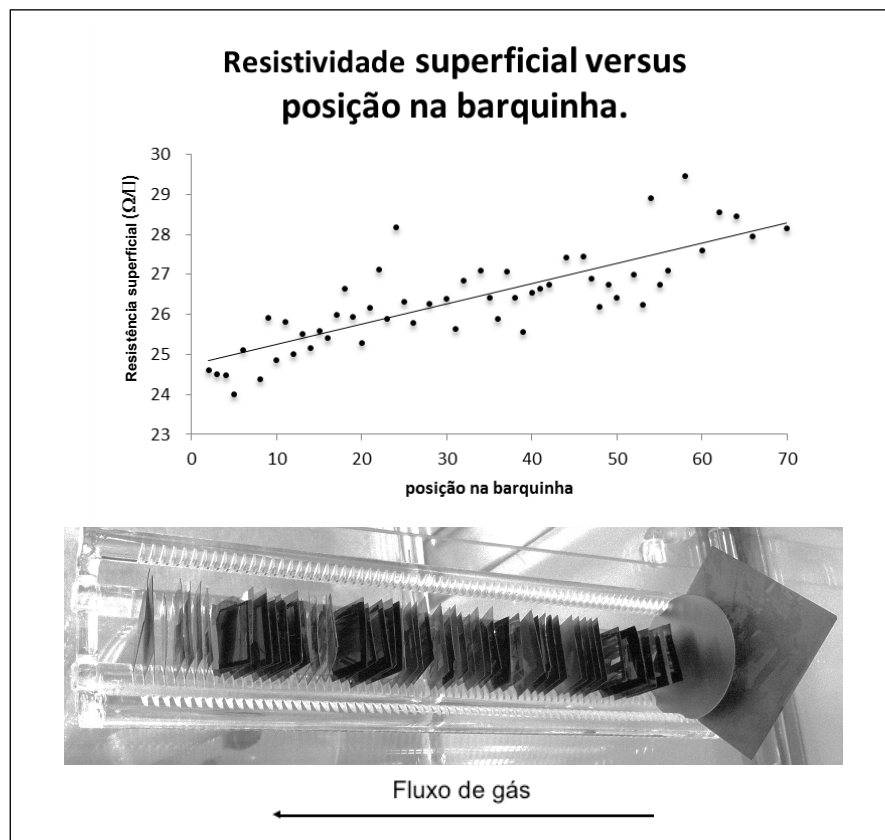


Figura 6.11 - Representação gráfica da resistência superficial dos emissores em função da posição das amostras na barquinha de difusão. Referência visual da disposição das amostras na barquinha.

#### 6.3.4 Texturização

A texturização de amostras multicristalinas apresenta o problema da diversidade de planos cristalográficos na superfície da amostra pelo que o efeito da texturização varia ao longo da amostra, dependendo da orientação de cada grão cristalino.

A figura 6.12 apresenta imagens tiradas com microscópio eletrónico de varrimento (SEM) de uma zona com diferentes grãos após texturização, onde é possível identificar um cristal com orientação (100) com pirâmides bem definidas com vértice normal à superfície e outros grãos

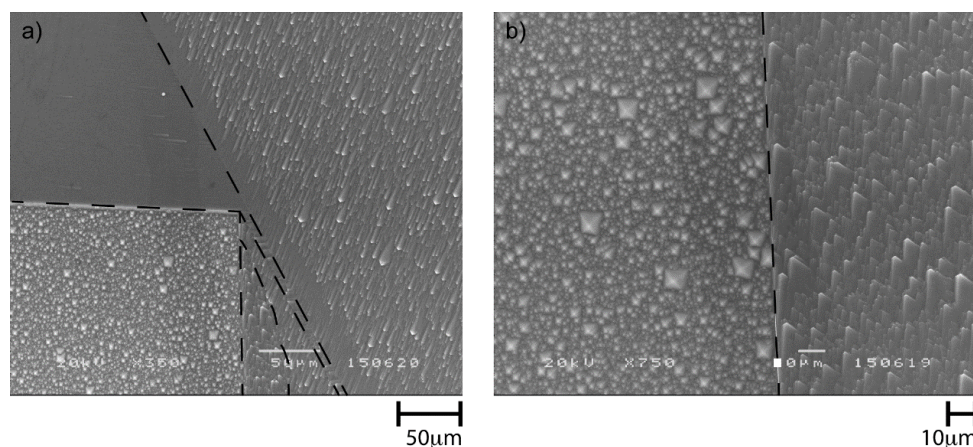


Figura 6.12 - a) imagem SEM de uma região com diversos grãos cristalinos com as fronteiras destacadas a tracejado. b) pormenor da fronteira entre dois grão sendo o da esquerda um grão de plano cristalográfico {100}.

### 6.3.5 Lift-off

O processo de *lift-off* da metalização frontal revelou alguns problemas. Em alguns casos a rutura de dedos, noutros, um mau alinhamento da máscara, o que levou ao curto-circuito entre emissor e base.

A opção tomada de saltar o passo de eletrodeposição para aumento da espessura dos contactos frontais é um dos fatores responsáveis pelas quebras dos dedos. A espessura dos dedos foi obtida pela evaporação de um filme mais espesso que oferece maior resistência a soltar-se, e a ação mecânica necessária para o soltar foi em alguns casos suficiente para remover a ligação à superfície. Um filme de menor espessura teria tido uma menor resistência mecânica e mais facilmente se soltaria permitindo criar dedos melhor definidos.

A figura 6.13 A) apresenta uma imagem de uma célula já com a metalização excessiva removida em redor do contacto, mas ainda com a metalização entre dedos por remover e, por isso, com necessidade de ação mecânica para a remoção. A figura 6.13 B) ilustra a dificuldade de remoção do excesso metálico apresentando restos da metalização, não removidos durante o *lift-off*, com dimensões comparáveis à da largura dos dedos.

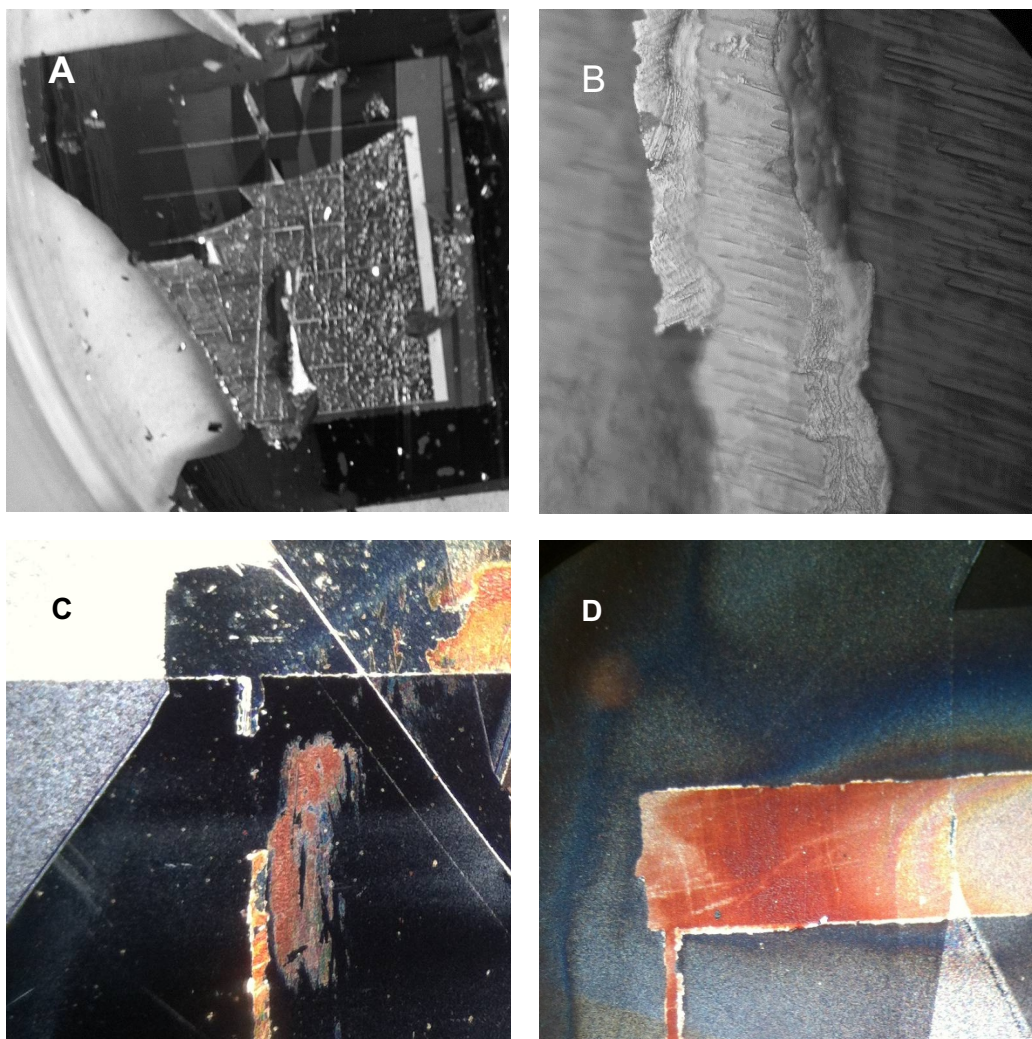


Figura 6.13 - A) aspeto da célula durante o processo de lift-off. B) Detalhe de um dedo após lift-off onde é visível o excedente metálico que não se soltou. C) Exemplo de dedo interrompido após o processo de lift-off. D) Detalhe de manchas formadas sobre os contactos e sobre o silício, proveniente do verniz.

Também se observou em vários casos manchas deixadas pelo verniz que se manteve insolúvel ou que se depositou sobre os contactos metálicos e o silício, não tendo sido possível remove-los com acetona (figura 6.13 C e D).

Na figura 6.13 C está exemplificado um dedo cortado por ação mecânica. Os dedos interrompidos não são, porém, consequência exclusiva de um *lift-off* deficiente, mas também da natureza flexível das máscaras colocadas contra a superfície irregular das amostras, que levou por vezes a oclusão do dedo junto à *bus bar*. Quando foram detetados curto-circuitos ou mais do que dois dedos em rutura, a metalização foi removida com um banho de RCA-1, e repetiu-se a metalização.

## 6.4 CARACTERÍSTICA IV

### 6.4.1 Impacto da remoção dos dedos

Devido às múltiplas ruturas de dedos nos contactos frontais, foram removidos os contactos frontais às células com mais de dois dedos cortados para se sujeitarem de



novo ao processo de colocação dos contactos. Esta situação aconteceu tanto com amostras de controlo como com amostras cristalizadas.

O efeito desta ação nas células é bem ilustrado na figura 6.14 onde se observa uma clara deterioração do fator de forma das amostras cristalizadas e uma resistência série inflacionada para as amostras de controlo a que foram removidos os contactos, quando comparadas com as que mantiveram os contactos. Ainda assim as amostras de controlo apresentaram menores resistências de contacto dos que as amostras cristalizadas.

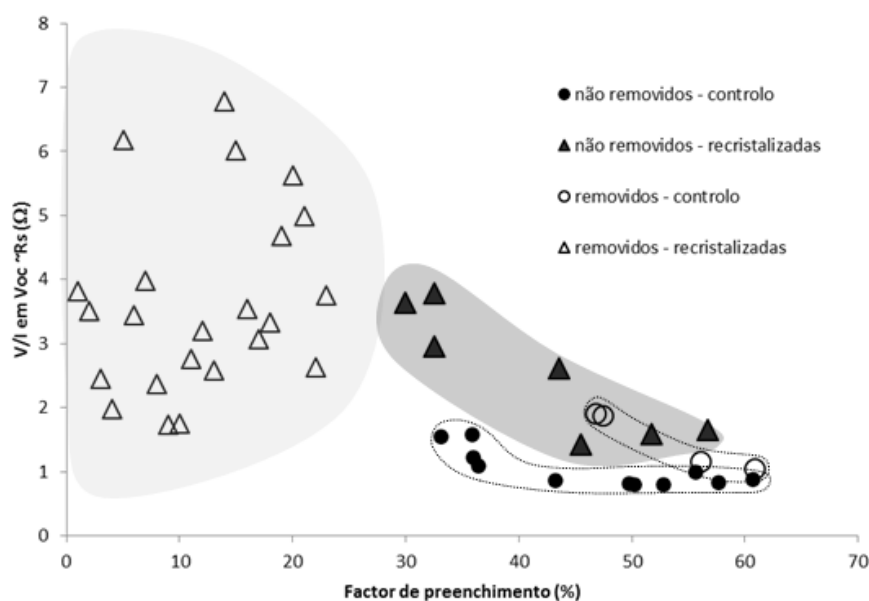


Figura 6.14 - Efeito na resistência série e no FF da remoção dos contactos nas amostras de controlo e nas cristalizadas.

#### 6.4.2 Seleção de amostras para análise

As várias dificuldades associadas à formação de células com vários processos adaptados pela primeira vez levou a que várias células apresentassem uma curva IV praticamente linear, dominada pelas resistências parasitas  $R_{sh}$  e  $R_s$ . Estas amostras foram eliminadas da análise comparativa dos parâmetros das curvas IV com base no critério de apresentarem um fator de forma menor que 26,5%. A escolha deste critério fez-se por observação da relação entre os valores de resistência transiente no ponto de corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) e os valores de resistência transiente no ponto de tensão em circuito aberto das várias células, conforme, ilustrado na figura 6.15 e com base na definição de fator de forma que assume o valor de 25% para uma qualquer linha reta de declive negativo no primeiro quadrante de um gráfico.

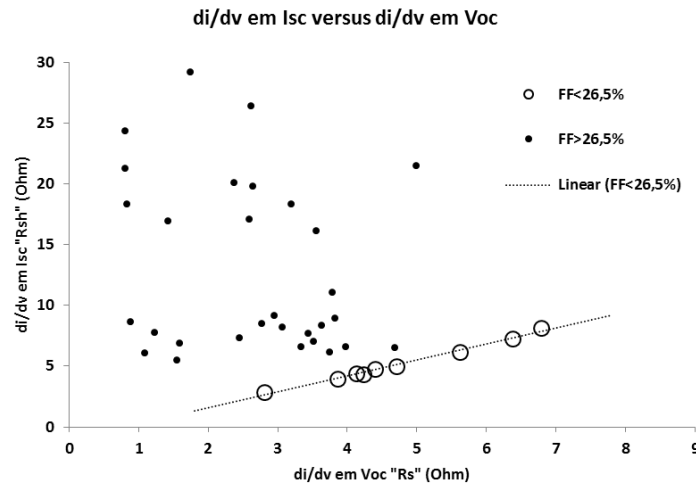


Figura 6.15 – representação gráfica dos parâmetros indicadores da magnitude das resistências parasitas  $R_{sh}$  e  $R_s$  com destaque (bolas vazias) para as células que apresentam o  $FF < 26,5\%$ .

### 6.4.3 Impacto do tipo de material

A eficiência máxima alcançada foi de 13,1%, para uma célula de controlo (caracterizadas no ponto 6.3.2). Em termos de eficiência média, todas as amostras cristalizadas apresentam valores médios de eficiência de 40% da eficiência média das células de controlo. Esta relação mantém-se de forma aproximada quando se analisa apenas as células de melhor eficiência para cada material. A tabela 6.3 resume os valores de eficiência média e eficiência máxima alcançados para cada um dos materiais testados.

Tabela 6.3 – Valores de eficiência média e máxima para os vários materiais.

Amostras	Eficiência média (%)	Eficiência máxima (%)
EMZ-UMG	4,4	5,5
EMZ-mc-Si comercial	4,1	6,2
CMZ	3,7	4,5
Controlo	10,4	13,1

A figura 6.16 apresenta diferentes parâmetros para as células produzidas nos vários materiais mostrando que as células de controlo superaram o desempenho das células em material cristalizado em todos os parâmetros das células exceto no fator de forma. Neste parâmetro, ao contrário dos demais, todas as melhores células se encontram num intervalo de até 15% da melhor. Este parâmetro é talvez o que melhor descreve o efeito do processamento da célula e menos a qualidade do material utilizado.

Relativamente aos outros parâmetros, salienta-se o efeito dos comprimentos de difusão e  $V_{oc}$  na eficiência final da célula refletindo o impacto da qualidade do material no desempenho da célula. Notar também a variação da resistência série das células, associada a fenómenos de superfície.

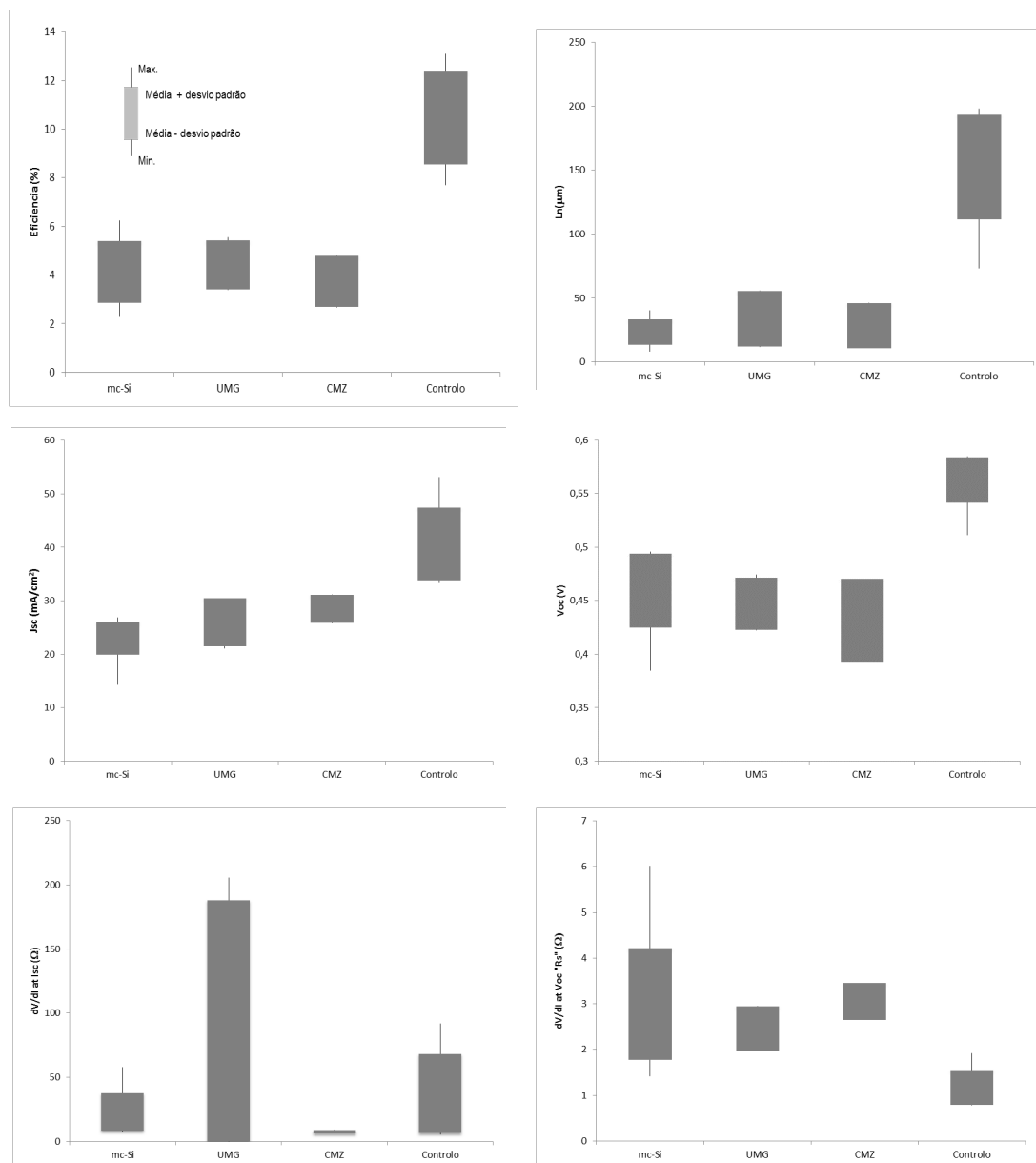


Figura 6.16 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com material de base das amostras

#### 6.4.4 Velocidade de cristalização

O efeito da velocidade de cristalização no desempenho das células é apresentado na figura 6.17. Os resultados parecem sugerir uma ligeira melhoria do desempenho das células com a velocidade de cristalização embora seja necessário notar que existem apenas duas células com velocidades de 15 mm/min, pelo que os resultados experimentais poderiam também ser compatíveis com um efeito não significativo da velocidade de cristalização no desempenho das células solares.



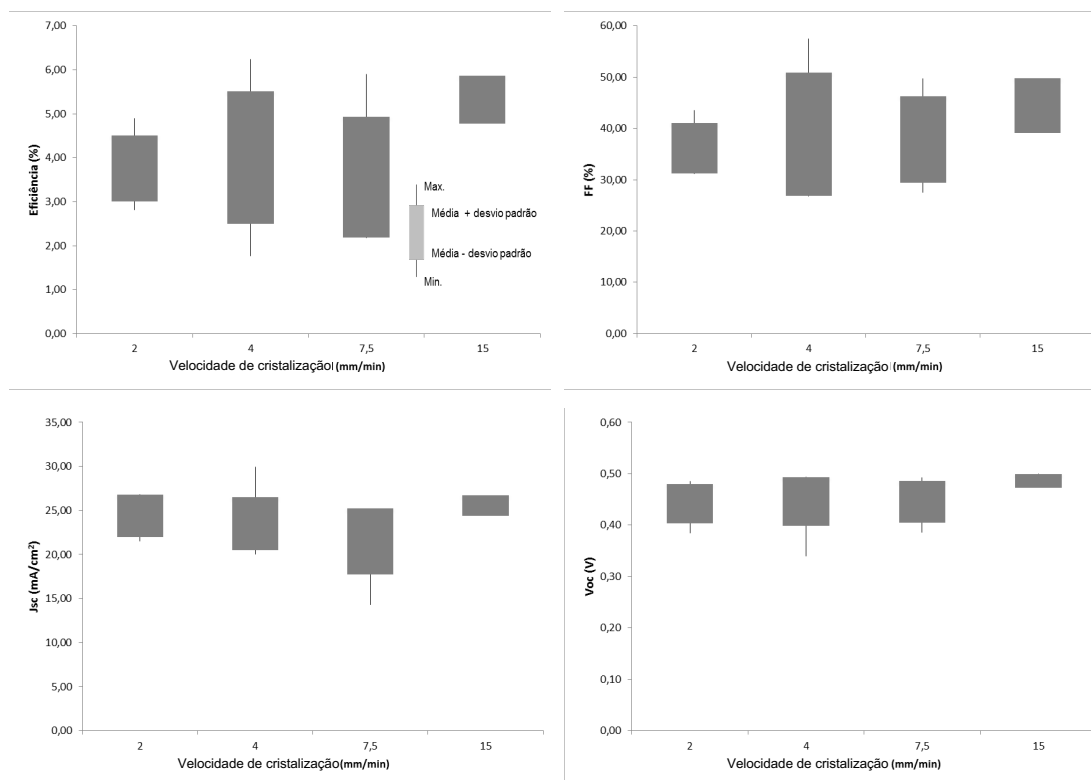


Figura 6.17 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células em função da velocidade de recristalização do material de base das amostras.

#### 6.4.5 Velocidade de recozimento

Quando comparados os parâmetros das amostras que sofreram recozimentos a diferentes velocidades, representados na figura 6.18, há que considerar em primeiro lugar a assimetria da amostragem de cada grupo. Apesar da sobreposição das barras de erro, os comprimentos de difusão dos portadores minoritários das amostras com velocidade de recozimento maior apresentam-se superiores em média e nos seus máximos, este comportamento não é acompanhado pelo fator de forma e apenas ligeiramente pela eficiência, o que permite desacoplar os resultados e assumir que a velocidade de recozimento superior afeta positivamente o material, possivelmente por menor densidade de deslocações devido a um menor tempo para a sua multiplicação.

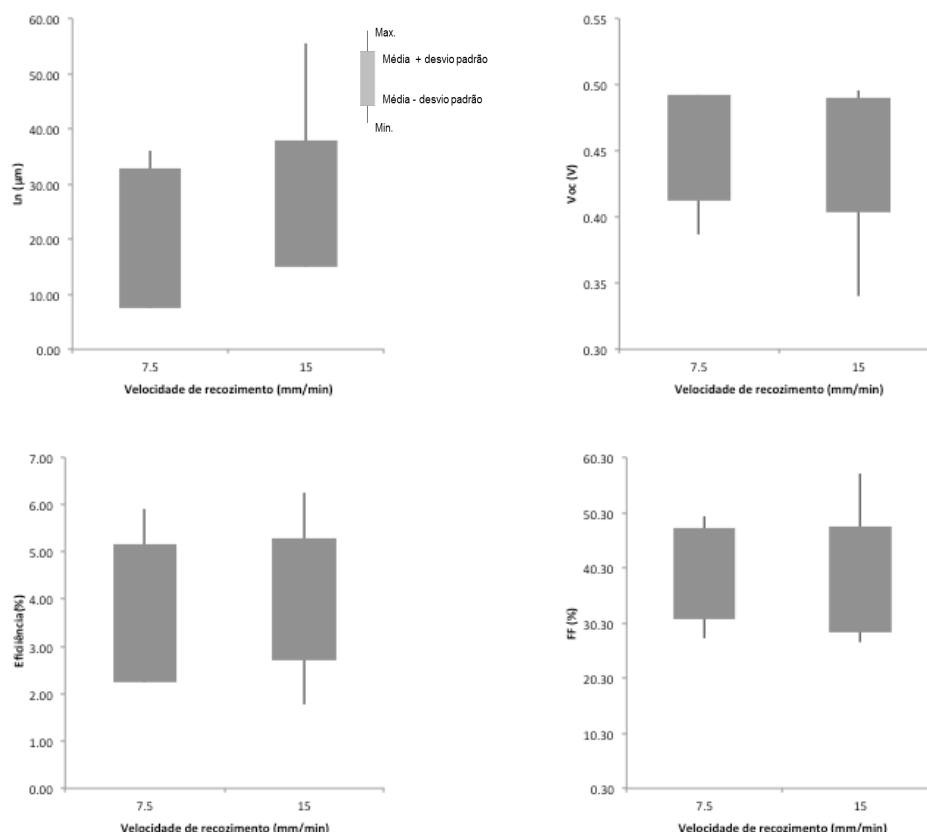


Figura 6.18 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com a velocidade de recozimento do material de base das amostras.

#### 6.4.6 Posição no campo elétrico

Sempre que possível as amostras para células foram cortadas das amostras cristalizadas na sua metade esquerda ou direita. Na figura 6.19 estão apresentados os resultados da avaliação da dependência dos parâmetros principais das células,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, eficiência e comprimento de difusão de portadores minoritários.

Todos os parâmetros apresentam melhores resultados nas amostras do lado direito, no entanto as diferenças de desempenho são muito inferiores aos valores de desvio padrão o que impede uma conclusão perentória sobre uma relação causal com a diferença esquerda-direita. Ainda assim, os resultados sugerem, mas uma vez a existência de segregação elétrica durante o processo de cristalização por zona fundida elétrica.

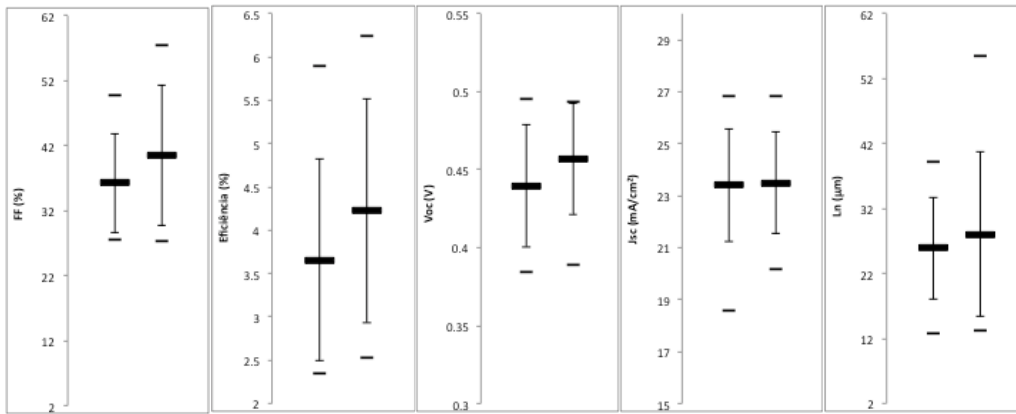


Figura 6.19 - Representação dos parâmetros elétricos principais das células de acordo com a posição do material no campo elétrico durante a recristalização (média, desvio padrão, máximo e mínimo).

## 6.5 CONCLUSÕES

A principal conclusão deste capítulo é a demonstração que é possível obter células solares funcionais formadas sobre substratos de silício cristalizado por zona fundida elétrica através da adaptação de um processo não otimizado de formação de células solares em amostras planas de silício monocristalino. As amostras testadas apresentam desafios experimentais associados sobretudo à não planaridade das amostras assim como a sua natureza multicristalina. O fraco desempenho final das amostras de controlo serve de indicador para a não otimização do processo, e de problemas no processo, não específicos das amostras em teste.

A taxa de aproveitamento, *yield*, revelou o corte e preparação das amostras como sendo a fase mais crítica para a perda de amostras, tendo sido responsável pela perda de aproximadamente a mesma quantidade de amostras quanto todo o processo de formação de células com os seus diversos passos.

Do ponto de vista do desempenho, as amostras são caracterizadas por valores elevados de resistência série, responsáveis por valores de fator de forma abaixo dos valores habituais para este tipo de células, associados a dificuldades do processo de formação das células causadas pela deformação das amostras.

A aparente relação entre o aumento da velocidade de cristalização e a melhoria de desempenho do material é consistente com a relação observada entre a velocidade de cristalização e densidade de deslocações, discutida em detalhe no capítulo 3. Relativamente à velocidade de recozimento os resultados experimentais não revelam um efeito relevante no desempenho das células solares.

Os diferentes materiais testados não apresentaram diferenças significativas de desempenho relativo entre si, sendo, no entanto, óbvio o melhor desempenho das amostras de controlo, revelando por um lado melhor qualidade das propriedades internas do material, com comprimentos de difusão dos portadores minoritários significativamente superiores e, por outro lado, a melhor adaptação das amostras padrão a todos os processos e equipamento pensados e preparados para receberem amostras planas.

A assimetria no desempenho das células fabricadas nas metades direita e esquerda das amostras são compatíveis com a ocorrência de segregação elétrica durante o processo de cristalização, conforme discutido em detalhe no capítulo 4.



## 7 CONCLUSÕES FINAIS

---

O grande objetivo deste trabalho é demonstrar a possibilidade de cristalização de amostras de silício utilizando o varrimento da amostra por uma zona fundida elétrica. Para o efeito, foi desenvolvido e otimizado um método experimental que permite:

- i) impor uma corrente elétrica concentrada num estreito capilar de material fundido que atravessa a amostra sem nunca entrar em contacto com outros materiais que poderiam contaminar a amostra;
- ii) deslocar a zona fundida elétrica ao longo de toda a amostra, num varrimento suave e uniforme, pelo controlo do gradiente térmico com o auxílio de uma segunda fonte de calor;
- iii) controlar o arrefecimento da amostra minimizando a geração de tensões residuais e deslocamentos.

A caracterização do processo experimental de formação, varrimento e extinção da zona fundida elétrica permitiu identificar o processo abrupto de retroação positiva por concentração das linhas de corrente com o aumento de temperatura. Mostrou-se ainda que a medida dos parâmetros elétricos permite determinar inequivocamente a largura da zona fundida.

### Deformação, tensões residuais e deslocamentos

As amostras cristalizadas por zona fundida elétrica apresentam um elevado grau de deformação, tensões residuais e, por conseguinte, uma relativa elevada concentração de defeitos cristalográficos. Esta deformação está sobretudo associada à limitação da configuração experimental que obriga à não cristalização dos bordos da amostra que, por dilatação diferencial, introduzem deformações plásticas na amostra.

A necessidade de impedir a zona fundida de alcançar os bordos poderia ser evitada através do conceito de zona fundida fechada (*closed molten zone*) explorada em [59], [60] e [61]. Esta abordagem levanta, porém, outros desafios experimentais importantes, como a extrusão do menisco nas junções entre placas e apresenta o óbice importante de não tirar partida da segregação elétrica de impurezas, discutida mais abaixo.

Para poder compreender a deformação das amostras foi medida, por termografia, a variação espacial e temporal da amostra ao longo do processo de cristalização. Os resultados permitiram identificar os instantes de maior geração de tensões residuais, o que permitiu otimizar o processo de arrefecimento para as minimizar. Permitiu também a modelação do processo de geração e multiplicação de deslocamentos que aliviam essas tensões residuais.

A distribuição de tensões residuais foi examinada por dois métodos baseados no efeito de birrefringência. Os valores de pico obtidos num perfil de direção ortogonal à direção de cristalização foram inferiores a 14 MPa, com os bordos da cristalização a

apresentarem distensão horizontal e a região central em compressão. Em contraponto, os bordos apresentaram compressão vertical resultante do arrefecimento elástico dos bordos contra uma região acomodada por cristalização a uma forma mais dilatada.

A acumulação de tensões residuais reduz o *yield*, colocando em risco a sobrevivência das amostras e é também um fator potenciador de formação de deslocações. A aplicação do modelo de Alexander-Haasen aponta para uma maior concentração de deslocações e outros defeitos cristalográficos na região cristalizada junto dos bordos, uma conclusão confirmada pela cristalização de amostras (quase) monocristalinas (c.f. secção 5.2) em que a geração de novos grãos ocorre quase sempre junto das bordas da zona cristalizada.

É interessante notar que Wu et al, [41] observou que, em amostras cristalizadas por zona fundida elétrica, os grãos cristalinos de menores dimensões apresentam tempos de vida superiores, um efeito que foi atribuído ao relaxamento local das tensões residuais com a formação de novos grãos.

O efeito dos diversos parâmetros da cristalização pode ser compreendido à luz do modelo de geração e multiplicação de deslocações durante o processo. As correntes de cristalização mais elevadas correspondem períodos mais longos a temperaturas elevadas, o que promove a multiplicação de deslocações e por isso tempos de vida de portadores minoritários mais baixos. Por outro lado, velocidades de cristalização mais elevadas reduzem a geração de tensões residuais, porque apresentam gradientes térmicos mais suaves, assim como o período para multiplicação de deslocações e por isso contribuem para uma melhoria da qualidade cristalográfica do material. Este efeito é observado na caracterização de células solares fabricadas em amostras cristalizadas por zona fundida elétrica com diferentes velocidades de cristalização que apresentam melhor desempenho (c.f. secção 6.4.4).

A deformação plástica das amostras cristalizadas por zona fundida elétrica não só contribui para uma redução da qualidade cristalográfica do material como levanta um conjunto de dificuldades experimentais nos processos de caracterização do material, corte ou o seu processamento para células solares, já que muitos dos métodos existentes foram desenvolvidos para aplicação em amostras planas.

A cristalização por zona fundida elétrica de amostras de silício policristalino (Siemens) particularmente espessas revelou a melhoria dos tempos de vida para a ordem das dezenas de microssegundos (c.f. secção 5.3). Este resultado confirma o potencial do método para cristalizações de qualidade desde que se consiga controlar os gradientes térmicos nas diferentes fases do processo.

### Segregação elétrica

A segregação elétrica é um efeito específico da zona fundida elétrica gerada e mantida por um campo elétrico contínuo e por isso não ocorre nos processos convencionais de cristalização por zona fundida ótica [10] [11] nem no processo de *closed molten zone* [61] [60].

No capítulo 4 é discutido um modelo simplificado do processo de difusão das espécies contaminantes no silício líquido por efeito do campo elétrico que permite estabelecer

o efeito da segregação elétrica como um processo lento, com velocidades de migração da ordem de 0,42 mm/min. Este valor reduzido introduz limitações na aplicação prática do fenômeno num processo industrial de cristalização de substratos de silício cristalino para aplicação fotovoltaica (o âmbito deste trabalho) e dificulta a sua caracterização experimental.

Ainda assim, foi possível demonstrar qualitativamente o efeito da segregação elétrica nas amostras uniformemente contaminadas com fósforo. O desempenho assimétrico de células solares fabricadas nas metades direita e esquerda das amostras são também indicadoras da ocorrência de segregação elétrica durante o processo de cristalização com impacto na pureza do material, conforme descrito no capítulo 4.

Os resultados da análise por LA-ICPMS em amostras deliberadamente contaminadas sugerem a migração lateral de ferro, titânio, boro e alumínio com velocidades de migração entre 2 e 6 mm/min. As diferenças entre resultados experimentais e modelo teórico sugere a importância de outros mecanismos de migração lateral, nomeadamente a transferência de momento entre elétrons e os átomos das espécies contaminantes e correntes de convecção no líquido.

### Aplicações

Para além de estudos sobre a natureza do fenómeno em si, como os descritos nesta tese, ou os trabalhos de Lin *et al* [62], que utilizam a zona fundida elétrica para estudar a formação de fronteiras de grão e *twins* em silício multicristalino, a cristalização por zona fundida elétrica pode ser utilizada para cristalização e purificação de silício com diferentes origens e/ou para crescimento cristalino de fitas para aplicação fotovoltaica.

Relativamente à sua aplicação a outros materiais, o capítulo 5 descreve um conjunto de testes e ajustes ao método para cristalização de silício poroso sem estrutura cristalina macroscópica de diferentes origens. Os resultados experimentais demonstram a aplicabilidade do método para os diferentes materiais, com crescimento de grão cristalino e com tempos de vida de portadores minoritários comparáveis com processos de crescimento de folha de silício.

Na cristalização de materiais cristalinos, incluindo amostras de silício multicristalino, UMG ou quasi-mono, a qualidade elétrica das amostras cristalizadas é limitada pela acumulação de tensões residuais e formação de deslocações e outros defeitos cristalográficos. Os desempenhos de células solares fabricadas em alguns destes substratos apresentam resultados indistinguíveis de amostras de silício multicristalino comercial.

Uma aplicação particularmente interessante da cristalização por zona fundida elétrica é para o crescimento de fitas de silício cristalino com aplicação fotovoltaica. Para esse efeito, o capilar fundido criado pela concentração de corrente elétrica numa amostra fina de silício é utilizado como cadinho para o crescimento da folha, usando como semente cristalina a amostra inicial [63]. A manutenção do volume líquido pode ser feita por transferência de silício na fase líquida a partir de um reservatório, alimentado por grânulos de silício produzidos num reator de leito fluidizado e mantido líquido por aplicação de radiação concentrada [64]. O principal desafio para este método de crescimento de fitas de silício é, como identificado nesta tese para o método de

cristalização por zona fundida elétrica, os elevados níveis de tensões residuais que resultam dos gradientes térmicos abruptos presentes nas amostras.

### Células solares

O propósito de formação de células solares com os materiais cristalizados foi alcançado, demonstrando que o material mantém qualidade suficiente para alcançar esse fim, recorrendo a um método adaptado e não otimizado ao material em questão.

No que toca à apreciação dos resultados, observou-se, face ao controlo, um sistemático desempenho inferior das amostras recristalizadas que poderá ser em parte atribuído à degradação do material, possivelmente pelo aumento da densidade de deslocamentos no material por via do processo de cristalização, e em parte à aplicação do método não totalmente adaptado ao tipo de material.

Observou-se uma pequena discrepância de desempenho nas células formadas com materiais cristalizados em posições diferentes do campo elétrico, sugerindo uma possível relação com o propósito deste trabalho, no entanto sem significância estatística.

Uma observação, diversa, mas que ainda assim se relaciona com os pontos anteriores, foi o baixo *yield* conseguido, que condicionou o volume de amostragem e que se relaciona, expectavelmente, com a natureza de um processo adaptado e não otimizado.



## Referencias

- [1] I. E. Agency, "Global EV Outlook 2017," 2018. [Online]. Available: [www.iea.org](http://www.iea.org). [Accessed 2018].
- [2] IEA, "TRENDS 2016 IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS," 2016.
- [3] I. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, "PHOTOVOLTAICS REPORT," 2018.
- [4] E. Ovreliid, S. Pizzini, Bruno Ceccaroli, Solar Silicon Processes, Technologies, Challenges, and Opportunities, E. Ø. S. P. Bruno Ceccaroli, Ed., CRC Press, 2017.
- [5] A. Brown, J. D. Bernal The Sage of Science, Oxford University press, 2005, p. 85.
- [6] W. Pfann, "Principles of Zone-Melting," *Jornal of Materials*, vol. 4, no. 7, pp. 747-753, July 1952.
- [7] W. G. Pfann, Zone Melting, John Wiley & Sons, Inc., 1958.
- [8] Y. Kumashiro, A. Itoh, E. Sakuma, S. Misawa, "An apparatus for RF plasma zone melting," *Journal of Crystal Growth*, vol. 52, pp. 495-497, 1981.
- [9] Frank Ritzert and Leonard Westfall, "Laser-Heated Floating Zone Production of Single-Crystal Fibers," National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, Ohio, 1996.
- [10] J. Serra. A.M. Vallêra, "Silicon ribbons with the STTRECH process: first results," em *Proceedings of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference PVSEC-5*, Kyoto, 1990.
- [11] J. M. Serra, A.M. Vallêra, "Processo de fabrico de fitas de silício". Patente 93109, 1991.
- [12] R. W. Johnson, "Use of Induction Heating for Floating Zone Melting above 2000°C," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 1573, 1963.
- [13] V.G. Glebovsky, V.V. Lomeyko, V.N. Semenov, "Unit for electron-beam zone melting of refractory materials," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 117, pp. 385-389, 1986.
- [14] M.W. Geis, H.I. Smith, B.Y. Tsaur, J.C.C. Fan, D.J. Silversmith, R.W. Mountain, "Zone-Melting Recrystallization of Si Films with a Moveable-Strip-Heater Oven," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 2812-2818, 1982.
- [15] John C.C. Fan, B.Y. Tsaur, M.W. Geis, "Graphite-strip-heater zone-melting recrystallization of Si films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 63, pp. 453-483, 1983.

- [16] P.H. Keck, M.J.E. Golay, "Crystallization of Silicon from a Floating Liquid Zone," *Physical Review*, vol. 89, p. 1297, 1953.
- [17] J. Pó, *Tese doutoramento, High quality silicon ribbons for solar cells*, Universidade Lisboa, 2017.
- [18] A.M. Vallêra, J.M. Alves, J.M. Serra, M.C. Brito, R. Gamboa, "Linear electric molten zone in semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 23, 2007.
- [19] M. Neuberger, "Silicon, data sheets," Defense Technical Information Center, 1964.
- [20] P. J. Timans, "Emissivity of silicon at elevated temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, p. 6353, 1993.
- [21] L. Bornstein, Landolt Bornstein, 1931.
- [22] S. Kimura, K. Terashima, "A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt," *Journal of Crystal Growth*, vol. 180, pp. 323-333, 1997.
- [23] C.J. Glassbrenner, Glen A. Slack, "Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point," *Physical review*, vol. 134, 1964.
- [24] I. Costa, Dissertação de Mestrado, Caracterização de uma zona fundida eléctrica em amostras de silício, Universidade Lisboa, 2008.
- [25] "BYU electrical & computer engineering," Brigham Young University, 2018. [Online]. Available: [https://cleanroom.byu.edu/color\\_chart](https://cleanroom.byu.edu/color_chart). [Acedido em 10 2018].
- [26] B. Y. University, "BYU electrical & computer engineering," Brigham Young University, 2018. [Online]. Available: <https://www.cleanroom.byu.edu/OxideTimeCalc>. [Acedido em 10 2018].
- [27] I. Costa, M.C. Brito, J.M. Serra, J.M. Alves, A.M. Vallêra, "Experimental characterization of a linear electric molten zone in silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 354, pp. 198-201, 2012.
- [28] M.C. Brito, A. Amaral, J.M. Alves, J.M. Serra, I. Costa, A.M. Vallêra, "Modeling a linear electric molten zone in a silicon ribbon," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, pp. 365-371, 2009.
- [29] H. Sasaki, A. Ikari, K. Terashima, S. Kimura, "Temperatura dependence of the electrical resistivity of molten silicon," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 23, pp. 3426-3431, 1995.
- [30] xenics. [Online]. Available: [www.xenics.com/em/infrared\\_camera](http://www.xenics.com/em/infrared_camera). [Acedido em 2017].
- [31] R. Bell, J. Kalejs, "Growth of silicon sheets for photovoltaic applications," *Journal of Materials Research*, vol. 13, pp. 2732-2739, 1989.

- [32] J. Maia Alves, M.C. Brito, J.M. Serra, A.M. Vallêra, "A differential mechanical profilometer for thickness measurement," *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, p. 5362, 2004.
- [33] M.C. Brito, J. Maia. Alves. J.M. Serra, A.M. Vallêra, "Measurement of residual stress in EFG ribbons using phase shifting IR photoelastic method," *Solar Energy Material & Solar Cells*, vol. 87, pp. 311-316, 2005.
- [34] R. W. Gurtler, "Nature of thermal stresses and potential for reduced thermal buckling of thin silicon ribbon grown at high speed," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, pp. 69-82, 1980.
- [35] V. Ganapati, S. Schoenfelder, S. Castellanos, S. Oener, R. Koepge, A. Sampson, M.A. Marcus, B. Lay, H. Morhenn, G. Hahn, J. Bagdah, T. Buonassisi, "Infrared birefringence imaging of residual stress and bulk defects in multicrystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 108 [35]
- [36] C. Donolato, "Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 5, 1998.
- [37] S. H. Antonio Luque, Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley, 2003.
- [38] P. H.Alexander, "Dislocations and Plastic Flow in the Diamond Structure," em *Solid State Physics*, vol. 22, New York, Academic Press, 1969, p. 27.
- [39] F. Secco d'Aragona, " Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, p. 948, 1972.
- [40] A. Augusto, D. Pêra, H.J. Choi, P. Bellanger, M.C. Brito, J. Maia Alves, A.M. Vallêra, T. Buonassisi, J.M. Serra, "Residual stress and dislocations density in silicon ribbons grown via optical zone melting," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 2013.
- [41] M.C. Wu, C.F. Yang, C.W. Lan, "Minority lifetime degradation of silicon wafers after electric zone melting," *Journal of Crystal Growth*, vol. 420, pp. 74-79, 2015.
- [42] Davis, "Impurities in Silicon Solar Cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vols. ED-27, 1980.
- [43] J.A. Silva, D. Pêra, M.C. Brito, J.M. Alves, J. Serra, A.M. Vallêra, "Understanding the sprayed boric acid method for bulk doping of silicon ribbons," *Journal of Crystal Growth*, pp. 221-226, 15 July 2011.
- [44] H.M. Lu, T.H. Wang, Q. Jiang, "Surface tension and self-diffusion coefficient of liquid Si and Ge," *Journal of Crystal Growth*, vol. 293, pp. 294-298, 2006.
- [45] J. Silva, I. Costa, M.C. Brito, J. Maia Alves, A.M. Vallêra, "Sprayed boric acid as a dopant source for silicon ribbons," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1948-1953, 2007.

- [46] C. Pinto, *Tese doutoramento, Estudo de um processo de formação de fitas de silício por CVD para aplicações fotovoltaicas*, Universidade Lisboa, 2008, p. Universidade Lisboa.
- [47] A. Augusto, *Tese de doutoramento, Study of a process to grow silicon ribbons by fast CVD*, Universidade Lisboa, 2012.
- [48] J.M. Serra, C.R. Pinto, J.A. Silva, M.C. Brito, J.Maia Alves, A.M. Vallêra, "The silicon on dust substrate path to make solar cells directly from a gaseous feedstock," *Semiconductor and Science Technology*, vol. 24, 2009.
- [49] D. Pêra, A. Augusto, J.M. Alves, M.C. Brito, J.M. Serra, A.M. Vallêra, "Inline fast CVD system for continuous production of silicon ribbons for solar cells by the SDS process," em *Proceedings of the 34th IEEE PVSC*, Philadelphia, 2009.
- [50] R. L. Ribeiro, *Dissertação Mestrado, Desenvolvimento de substrato de Si de baixo custo para célula fotovoltaica, por aspensão térmica a plasma*, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
- [51] A. Derdouz Draoua, A.M. Archambault, A. Eyer, A. Straboni, "Production of mc-silicon wafers by sintering of silicon bed bowders and subsequent recrystallization," em *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden, Germany, 2006.
- [52] P. Bellanger, A. Sow, M. Grau, A. Augusto, J.M. Serra, A. Kaminski, S. Dubois, A. Straboni, "New method of fabricating silicon wafer for the photovoltaic application based on sintering and recrystallization steps," *Journal of Crystal Growth*, vol. 359, pp. 92-98, 2012.
- [53] N. Stoddard, B.Wu, I. Witting, M. Wagner, Y. Park, G. Rozgonyi, G. Clark, "Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP solar's Mono wafers," *Solid State Phenomena*, Vols. %1 de %2131-133, pp. 1-8, 2008.
- [54] S. Ponce-Alcántara, C. Cañizo, A. Luque, "Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, pp. 411-412, 2004.
- [55] World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, "Guidelines for drinking-water quality Vol 2, Health criteria and otehr supporting information," World Health Organization, Geneva, 1996.
- [56] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley Interscience, 1990.
- [57] A. Mette, *et. al*, "Series resistance characterization of industrial silicom solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste," *Progress in photovoltaics: Research and applications*, vol. 15, pp. 493-505, 2007.
- [58] S. Bowden, C. Honsberg, "pveducation.org," 2018. [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/5-design-of-silicon-cells/optimization-of-finger-spacing>. [Acedido em 12 2018].

- [59] R. Gamboa, *Tese doutoramento, Desenvolvimento de técnicas de processamento do silício para aplicação fotovoltaica*, Universidade Lisboa, 2002.
- [60] R.M Gamboa, M.C. Brito, J.M. Serra, J.Maia Alves, A.M. Vallêra, "Silicon Tubes by a closed molten zone: a characterisation study," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, pp. 173-181, 2002.
- [61] R.M. Gamboa, M.C. Brito, J.M. Serra, J. Maia Alves, A.M. Vallêra, "Recrystallization of silicon poygonal tubes using an electric closed molten zone," *Journal of Crystal Growth*, vol. 324, pp. 26-30, 2011.
- [62] H.K. Lin, M.C. Wu, C.C. Chen, C.W. Lan, "Evolution of grains structures during directional solidification of silicon wafers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 439, pp. 40-46, 2016.
- [63] A. Vallêra, J. Serra, J. M. Alves, M. Brito, R. Gamboa, J. Henriques, "Method for the Growth of Semiconductor Ribbons". Patente US7799131B2, 2004.
- [64] D. Pêra, *Tese de doutoramento, Estudo de um processo de crescimento de silício cristalino por zona fundida eléctrica*, Universidade Lisboa, 2019.
- [65] H. C. Theuerer, "Method of Processing Semiconductive Materials". USA Patente US Patent 3060123, 1952.
- [66] I. Costa, MC. Brito, G. Gaspar, JM. Serra, JM. Alves, A. Vallêra, "Electric molten zone crystallization of silicon wafers," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 125023, 2013.